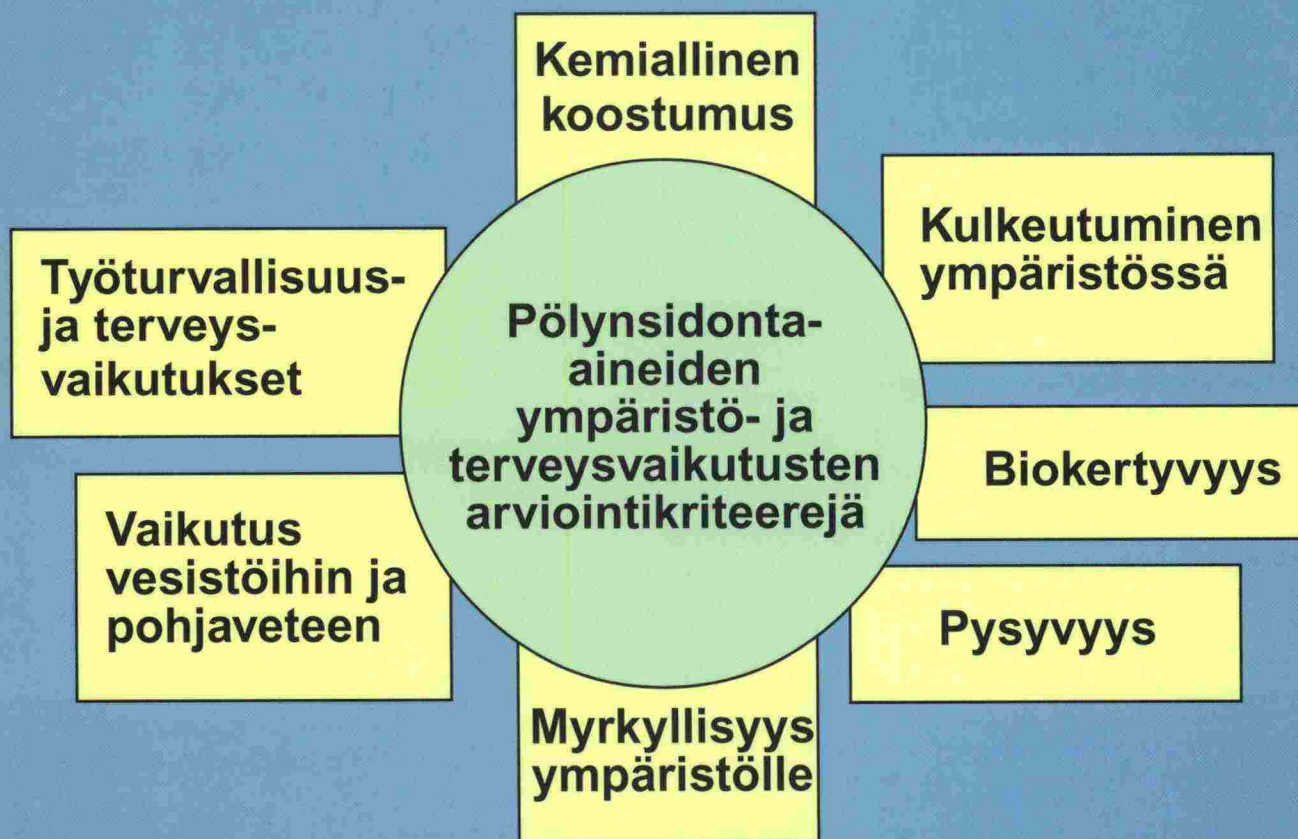


Outi Kaarela

Sorateiden pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksia

Tiehallinnon selvityksiä 23/2003



Outi Kaarela

Sorateiden pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksia

Tiehallinnon selvityksiä 23/2003

ISSN 1457-9871
ISBN 951-803-054-5
TIEH 3200811

Verkkoversio: www.tiehallinto.fi/julkaisut (PDF)
ISSN 1459-1553
ISBN 951-803-055-3
TIEH 3200811-v

Edita Prima Oy
Helsinki 2003

Julkaisua myy/saatavana:
Tiehallinto, julkaisumyynti
faksi 0204 22 2652
s-posti julkaisumyynti@tiehallinto.fi



TIEHALLINTO
Palveluiden hankinta
Opastinsilta 12 A
PL 33
00521 HELSINKI
Puhelinvaihte 0204 22 11

Outi Kaarela: Sorateiden pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksia. Helsinki 2003.
Tiehallinto, Palvelujen hankinta. Tiehallinnon selvityksiä 23/2003. 88 s. + liitt. 1 s. ISSN 1457-9871, ISBN 951-803-054-5, TIEH 3200811.

Asiasanat: pölynsidonta-aine, soratie, ympäristövaikutus, bitumiemulsio, kalsiumkloridi, lignosulfonaatti, ksylitolii

Aiheluokka: 70 Tien ja tien rakenteiden hoito ja kunnostus

TIIVISTELMÄ

Kemiallisia pölynsidonta-aineita käytetään pölyämisen estämiseen vähäliikenteisillä sorateilla. Tässä projektissa pyrittiin löytämään sopivia menetelmiä ja kriteerejä pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutusten arviointiin ja tutkittiin tarkemmin neljän eri pölynsidonta-aineen, bitumiemulsion, kalsiumkloridin, lignosulfonaatin ja ksylitolitehtaan sivutuotteen, ympäristövaikutuksia. Työn alkaessa oletettiin, että uusia pölynsidonta-aineita, kuten teollisuuden sivutuotteita, on tulossa markkinoille. Tällä hetkellä sivutuotteiden käyttö maarakentamisessa voi kuitenkin lainsäädännöllisistä syistä olla vaikeaa.

Tutkittujen pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksia selvitettiin aluksi kirjallisuushaun perusteella. Arvioinnissa käytetyt parametrit olivat aineiden kemiallinen koostumus, kulkeutuminen ympäristössä, pysyvyys, biokertyvyys, myrkyllisyys ympäristölle, vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen sekä työturvallisuus ja terveysvaikutukset. Kokeellisessa osassa tutkittiin pölynsidonta-aineiden kulkeutumista tien kulutuskerroksesta ympäristöön kolonni- ja sadetuskokeiden avulla. Kahdentoista päivän kolonnikokeissa seurattiin pölynsidonta-aineiden kulkeutumista kalliomurskeella (0-16 mm) täytetyissä 25 cm korkeissa kolonneissa, joiden läpi pumpattiin pienellä virtausnopeudella vettä. Kolonneissa oli pölynsidontakerros, joka sisälsi yhtä tutkituista pölynsidonta-aineista, sekä kerros pelkkää mursketta. Sadetuskokeissa tutkittiin pölynsidonta-aineiden kulkeutumista 30 vrk aikana suhteitetussa, tiivistetyssä materiaalissa (kalliomurske, murskauspöly ja savi), jota sadetettiin keskimäärin 2-3 päivän välein.

Kolonnikokeessa kloridi sekä lignosulfonaatin ja ksylitoliliemen orgaaninen hiili kulkeutuivat yhtä nopeasti eikä pidättymistä tapahtunut. Tämän perusteella runsaan sateen voidaan olettaa huuhtovan mukanaan korkeita kloridi-, lignosulfonaatti- ja ksylitoliliemipitoisuuksia. Hyvin vesiliukoisten pölynsidonta-aineiden käyttöä tulisikin välttää sellaisten pienten, matalien ja vähäravinteisten järvien ja lampien läheisyydessä, joiden veden vaihtuvuus on pieni. Bitumiemulsiota sisältävän kolonnin mittaustulokset eivät eronneet merkittävästi pelkkää mursketta sisältävän vertailukolonnin arvoista.

Sadetuskokeessa kalsiumkloridia sisältävän pölynsidontakerroksen kloridipitoisuus ja ksylitolilientä sisältävän pölynsidontakerroksen orgaanisen hiilen pitoisuus olivat 30 vrk jälkeen laskeneet noin 10 prosenttiin alkuperäisestä. Tämä on niin alhainen pitoisuus, että pölynsidonta-aineen lisäys olisi tarpeen. Suodosveteen kulkeutui sadetuskokeessa lignosulfonaatin ja ksylitoliliemen orgaanisesta hiilestä noin 40 % ja kalsiumkloridin kloridista noin 60 %. Orgaaniset pölynsidonta-aineet siis sitoutuivat mahdollisesti hieman paremmin savipitoiseen kiviainekseen. Myös orgaanisen aineksen biohajoaminen saattoi vaikuttaa tulokseen.

Monimutkaisen tieympäristön simulointi laboratorio-olosuhteissa todettiin vaikeaksi. Yksi mahdollisuus voisi olla, että pölynsidonta-aineiden ympäristökelpoisuutta selvitetään yksinkertaisten laboratoriokokeiden jälkeen kenttäkokeilla sopivassa tieympäristössä.

Outi Kaarela: Sorateiden pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksia. [Environmental effects of dust suppressants used in gravel roads] Helsinki 2003. Finnish Road Administration. Finnra Reports 23/2003. 88 p. + app. 1 p. ISSN 1457-9871, ISBN 951-803-054-5, TIEH 3200811.

Keywords: dust suppressant, gravel road, environmental effect, bitumen emulsion, calcium chloride, lignosulfonate, xylitol

SUMMARY

Chemical dust suppressants are used for dust control in low traffic gravel roads. The aim of this project was to find suitable methods and criteria to evaluate the environmental effects of dust suppressants. The environmental effects of four different dust suppressants, bitumen emulsion, calcium chloride, lignosulfonate, and a side product of a xylitol factory, were also investigated in detail. When the project started, it was expected that new dust suppressants such as industrial by-products would arrive in market. However, due to legislation, the use of industrial by-products in earth construction can at the moment be difficult.

Firstly, a literature study was conducted to gain information on the environmental effects of the studied suppressants. The following parameters were used in the evaluation: chemical composition, migration and transport in the environment, persistence in the environment, bioaccumulation, toxicity for the environment, effects on water systems and groundwater, and occupational safety and health impacts. In the experimental part, column and rain simulation tests were performed to study the migration of dust suppressants from the wearing course of gravel roads to the surrounding environment. In the 12-day column tests the migration of dust suppressants was investigated in 25 cm high columns filled with crushed aggregate (0-16 mm). Water was pumped through the columns at low velocity. Columns had a dust-binding layer containing one of the studied suppressants and a layer of pure aggregate. Rain simulation tests were carried out to study the migration of dust suppressants in proportioned and compacted material (crushed aggregate, clay, fines) during 30 days. Water was sprayed on the surface of the aggregate layer every 2-3 days.

In the column tests chloride and organic carbon content of lignosulfonate and xylitol liquor were transported at equal velocity and no retardation occurred. It can be assumed that heavy rain may cause the filtration to be so fast that high concentrations of chloride, lignosulfonate, or xylitol liquor can be transported off the road. Therefore, the use of dust suppressants that have a high water solubility should be avoided in the vicinity of small, oligotrophic and shallow water systems, in which the water turnover is low. The measuring results of bitumen emulsion column did not differ considerably from the measuring results of the column that contained only pure aggregate.

After 30 days of rain simulation, the chloride concentration in the dust-binding layer that contained calcium chloride, and the organic carbon concentration in the dust-binding layer that contained xylitol liquor, were about 10 % of the initial concentration. This is such a low concentration that a re-application of dust suppressant would be needed. In the rain simulation study approximately 40 % of the organic carbon of lignosulfonate and xylitol liquor and about 60 % of the chloride of calcium chloride were transported to the leachate. Thus, organic suppressants may have been able to bind a bit better to the clay-containing mineral aggregate. Also the biodegradation of organic carbon could affect the result.

The simulation of complex road environment is difficult in laboratory conditions. One possibility could be to study the environmental behavior of promising dust suppressants in the field in non-sensitive road environment after simple preliminary laboratory tests.

ESIPUHE

Tämän selvityksen sorateiden pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksista on tehnyt tekn. yo. Outi Kaarela Tampereen teknillisessä yliopistossa. Selvitys perustuu kirjoittajan englanninkieliseen diplomityöhön "Environmental effects of dust suppressants used in gravel roads". Työn rahoittivat Tiehallinto, Tieliikelaitos, Kemira Chemicals Oy ja LignoTech Finland Oy.

Työn ohjausryhmässä ovat toimineet professorit Tuula Tuhkanen ja Raimo Uusinoka sekä DI Anne Valkonen Tampereen teknillisestä yliopistosta. Lisäksi Jorma Pottala (Kemira Chemicals Oy), Jan Hörke (LignoTech Sweden AB) sekä soratieteknologia-hankeen projektiryhmän jäsenet Anne Leppänen (Tiehallinto), Asko Pöyhönen (Tiehallinto), Oiva Huuskonen (Tieliikelaitos), Pekka Vallius (Tieliikelaitos), Juhani Kauppinen (Tieliikelaitos) ja Heikki Vesa (Tieliikelaitos) ovat kommentoineet tekstiä.

Helsinki, elokuu 2003

Tiehallinto
Palvelujen hankinta

Sisältö

LYHENTEET JA MÄÄRITELMÄT	12
1 JOHDANTO	13
2 PÖLYNSIDONTA-AINEET	15
2.1 Vesi	15
2.2 Kalsiumkloridi ja muut epäorgaaniset suolat	15
2.3 Orgaaniset pölynsidonta-aineet	16
2.3.1 Bitumiemulsio ja muut öljypohjaiset tuotteet	16
2.3.2 Lignosulfonaatti	17
2.3.3 Kaliumformiaatti	17
2.3.4 Polymeeriemulsiot	17
2.3.5 Muut	18
2.4 Savilisäaineet	18
3 ARVIOINNISSA KÄYTETYT PARAMETRIT	19
3.1 Kemiallinen koostumus	19
3.1.1 Metallit	19
3.1.2 Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH)	20
3.1.3 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC)	20
3.1.4 Vertailu raja-arvoihin ja taustapitoisuuksiin	20
3.2 Kulkeutuminen ympäristössä	23
3.2.1 Vesiliukoisuus	23
3.2.2 Henryn lain vakio ja höyrynpaine	24
3.2.3 Tiheys	24
3.3 Pysyvyys	25
3.3.1 BOD/COD-suhde	25
3.4 Biokertyvyys	26
3.5 Myrkyllisyys ympäristölle	27
3.6 Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen	28
3.7 Työturvallisuus ja terveysvaikutukset	29
4 KIRJALLISUUSSELVITYS PÖLYNSIDONTA-AINEIDEN OMINAISUUKSISTA	30
4.1 Bitumiemulsio	30
4.1.1 Kemiallinen koostumus	30
4.1.2 Kulkeutuminen ympäristössä	32
4.1.3 Pysyvyys	34
4.1.4 Biokertyvyys	35
4.1.5 Myrkyllisyys ympäristölle	35
4.1.6 Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen	35
4.1.7 Työturvallisuus- ja terveysvaikutukset	35

4.2	Kalsiumkloridi	36
4.2.1	Kemiallinen koostumus	36
4.2.2	Kulkeutuminen ympäristössä	37
4.2.3	Pysyvyys	37
4.2.4	Biokertyvyys	37
4.2.5	Myrkyllisyys ympäristölle	37
4.2.6	Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen	40
4.2.7	Työturvallisuus ja terveysvaikutukset	41
4.3	Lignosulfonaatti	41
4.3.1	Kemiallinen koostumus	41
4.3.2	Kulkeutuminen ympäristössä	43
4.3.3	Pysyvyys	44
4.3.4	Biokertyvyys	44
4.3.5	Myrkyllisyys ympäristölle	45
4.3.6	Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen	46
4.3.7	Työturvallisuus ja terveysvaikutukset	46
4.4	Ksylitoliliemi	47
4.4.1	Kemiallinen koostumus	47
4.4.2	Kulkeutuminen ympäristössä	47
4.4.3	Pysyvyys	47
4.4.4	Biokertyvyys	48
4.4.5	Myrkyllisyys ympäristölle	48
4.4.6	Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen	48
4.4.7	Työturvallisuus ja terveysvaikutukset	48
4.5	Yhteenveto tutkittujen pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksista	49
4.5.1	Kemiallinen koostumus	49
4.5.2	Kulkeutuminen ympäristössä	49
4.5.3	Pysyvyys	49
4.5.4	Biokertyvyys	49
4.5.5	Myrkyllisyys ympäristölle	50
4.5.6	Vaikutukset vesistöihin ja pohjaveteen	50
4.5.7	Työturvallisuus ja terveysvaikutukset	51
5	KOKEELLISET TUTKIMUSMENETELMÄT	52
5.1	Yleiskatsaus	52
5.2	Testatut pölynsidonta-aineet	53
5.3	Pölynsidonta-aineiden pitoisuudet pölynsidontakerroksessa	53
5.4	Kolonnikokeet	54
5.5	Sadetuskokeet	56
5.6	Analyysimenetelmät	59
5.6.1	Sähkönjohtavuus ja pH	59

5.6.2	Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC) ja liukoinen orgaaninen hiili (DOC)	59
5.6.3	Kemiallinen hapenkulutus (COD _{Cr})	60
5.6.4	Biologinen hapenkulutus (BOD ₇)	60
5.6.5	Kloridi- ja sulfaattipitoisuus	60
6	TULOKSET	61
6.1	Pölynsidonta-aineet ja ionivaihdettu vesi	61
6.2	Kolonnikokeet	61
6.2.1	Sulfaatti	63
6.2.2	pH	63
6.2.3	Bitumiemulsiokolonne	64
6.2.4	Kalsiumkloridikolonne	64
6.2.5	Lignosulfonaatti- ja ksylitoliliemikolonnit	65
6.2.6	Kolonnikokeiden massatase	66
6.3	Sadetuskokeet	66
6.3.1	pH	67
6.3.2	Sähkönjohtavuus ja kloridipitoisuus	68
6.3.3	TOC	69
6.3.4	Pölynsidonta-aineiden jäännöspitoisuus pölynsidontakerroksessa sadetuskokeen jälkeen	69
6.4	Yhteenveto tuloksista ja koemenetelmien käyttökelpoisuus	71
7	PÖLYNSIDONTA-AINEIDEN YMPÄRISTÖKELPOISUUDEN TUTKIMINEN	73
7.1	Ympäristövaikutusten alustava arviointi	73
7.1.1	Kemiallinen koostumus ja ominaisuudet	74
7.1.2	Kulkeutuminen ympäristössä	74
7.1.3	Biohajoavuus	74
7.1.4	Biokertyvyys	74
7.1.5	Myrkyllisyys ympäristölle	75
7.1.6	Vaikutukset vesistöihin ja pohjaveteen	75
7.1.7	Työturvallisuus ja terveysvaikutukset	75
7.1.8	Ympäristövaikutusten arviointi	75
7.2	Kenttäkokeet	76
7.2.1	Pohjaveden laadun tarkkailu	76
7.2.2	Pintaveden laadun tarkkailu	76
8	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	78
9	LÄHDELUETTELO	81
10	LIITTEET	88

LYHENTEET JA MÄÄRITELMÄT

Al ³⁺	Alumiini-ioni
ALD	Arvioitu tappava annos
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCF	Biologinen kertyvyystekijä
bdl	Alle määrittäysrajan (below detection limit)
BOD _{5/7}	Biologinen hapenkulutus
Ca ²⁺	Kalsiumioni
CaCl ₂	Kalsiumkloridi
CMA	Kalsiummagnesiumasettaatti
COD	Kemiallinen hapenkulutus
DOC	Liennut orgaaninen hiili
EC ₅₀	Pitoisuus, joka aiheuttaa jonkin erikseen määritellyn myrkkyyvaikutuksen 50 % koe-eliöistä
H ⁺	Vetyioni
K ⁺	Kaliumioni
K _{ow}	N-oktanoli/vesi-jakaantumiskerroin
KaM	Kalliomurske
LC ₅₀	Pitoisuus, joka tappaa 50 % koe-eliöistä
LD ₅₀	Annos, joka tappaa 50 % koe-eliöistä
L/S suhde	Neste/kiinteä suhde
Mg ²⁺	Magnesiumioni
MgCl ₂	Magnesiumkloridi
Na ⁺	Natriumioni
NaCl	Natriumkloridi
NOEC	Pitoisuus, jonka ei ole todettu aiheuttavan myrkkyyvaikutuksia
NOED	Annos, jonka ei ole todettu aiheuttavan myrkkyyvaikutuksia
nv	kelpaamaton arvo (not valid)
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
PAH	Polysyklinen aromaattinen hiilivety
PM ₁₀	Halkaisijaltaan alle 10 µm hiukkaset
TOC	Orgaanisen hiilen kokonaismäärä
UV	Ultravioletti
VOC	Haihtuva orgaaninen yhdiste

1 JOHDANTO

Suomen yleisistä teistä noin 36 % eli 27 700 km on sorapintaisia. Sorateilla ajetaan vain noin 4 % yleisten teiden liikenteestä ja valtaosalla sorateista liikennemäärä on alle 200 ajoneuvoa vuorokaudessa. Sorateilla on kuitenkin tärkeä osuus esimerkiksi puunjalostusteollisuuden ja maatalouden kuljetuksissa (Saarenketo 2000, Tiehallinto 2001a).

Yksi suurimmista sorateiden ongelmista on liikenteen aiheuttama tienpinnan pölyäminen. Pöly haittaa näkyvyyttä heikentäen liikenneturvallisuutta, lisää ajoneuvojen kulumista, vähentää maatalouden tuottoa ja aiheuttaa haittoja tienvarren asukkaille (Farmer 1993, Sanders et al. 1997). Soratien pölyäminen lisää huomattavasti myös kunnossapitokustannuksia. Tienpinnasta irtoava pöly on pintakerroksen hienointa ainesta, jonka tehtävänä on sitoa karkeat partikkelit tien kulutuskerrokseen. Pölyämisen seurauksena kulutuskerroksen hienoainepitoisuus laskee, tienpinnasta tulee irtonainen, ja siihen muodostuu uria ja kuoppia. Tämän seurauksena kulutuskerrosmateriaalin menekki kasvaa ja tarvitaan lisää kunnossapitotoimenpiteitä (Tielaitos 1995).

Pölyongelman suuruus riippuu lähinnä seuraavista tekijöistä (Bolander ja Yamada 1999, Sanders et al. 1997):

- liikennemäärä
- ajoneuvojen nopeus, paino ja pyörien lukumäärä
- tien pintamateriaalin raekokojakauma
- tien pintamateriaalin kulutuskestävyys
- tien pinnan kosteus

Kemiallisia pölynsidonta-aineita käytetään pölyämisen estämiseen lähinnä vähäliikenteisillä sorateilla, joiden päälystäminen ei ole taloudellisista syistä mahdollista. Pölynsidonta-aineiden toiminta perustuu siihen, että ne muodostavat yksittäisistä hienoainepartikkeleista suurempia kasaumia, sitovat hienoaineksen yhteen tai lisäävät hiukkasten massaa. Näin hienoainepartikkelit eivät nouse niin helposti ilmaan tuulen tai liikenteen vaikutuksesta (Bolander ja Yamada 1999). Suomessa yleisimmin käytetty pölynsidonta-aine on kalsiumkloridi (CaCl_2). Tiehallinto käyttää sorateiden pölynsidontaan vuosittain 28 000 - 30 000 tonnia kalsiumkloridia (Tiehallinto 2001b).

Pölynsidonta-aineet ja niiden sisältämät yhdisteet voivat kulkeutua tieltä ympäristöön muun muassa huolimattoman käytön seurauksena, sadeveden liuottamana, tien pinnan pölyämisen mukana tai tarttumalla ajoneuvoihin. Ympäristön kannalta erityinen huolenaihe on pölynsidonta-aineiden vaikutus pohjaveden laatuun, vesistöihin ja kasvillisuuteen (Bolander ja Yamada 1999).

Pohjaveden kloridipitoisuuksien nousu teiden talvisuolauksen takia on lisännyt kiinnostusta pölynsidonta-aineisiin, jotka eivät sisällä kloridia. Toisaalta orgaanisten pölynsidonta-aineiden hajoaminen voi johtaa happikatoon erityisesti Suomessa yleisissä matalissa pohjavesimuodostumissa.

Tässä työssä tutkittiin neljän pölynsidonta-aineen, bitumiemulsion, kalsiumkloridin, lignosulfonaatin ja ksylitolitehtaan sivutuotteen, ympäristövaikutuksia. Kirjallisuudesta, pölynsidonta-aineiden valmistajilta ja tietokannoista kerätyt tiedot aineiden ympäristövaikutuksista on koottu työn kirjallisuusosaan. Kokeellisessa osassa tutkittiin pölynsidonta-aineiden kulkeutumista tieympäristössä liukoisuustestein. Työn lopussa on ehdotus pölynsidonta-aineiden ympäristökelpoisuuden selvittämiseksi.

Tämän tutkimuksen alkaessa oli odotettavissa, että uusia potentiaalisia pölynsidonta-aineita, kuten teollisuuden sivutuotteita, tulee markkinoille. Työn avulla pyrittiin varmistumaan siitä, että ympäristövaikutusten arviointiin olisi selkeämpiä työkaluja. Sivutuotteiden käyttö maarakentamisessa voi kuitenkin olla vaikeaa lainsäädännöllisistä syistä. Jätteeksi tulkittun sivutuotteen käyttö edellyttää ympäristölupaa. Mikäli jätettä hyödynnetään alle 5000 tonnia vuodessa, on lupaviranomainen kunta. Suuremmilla määrillä lupaviranomainen on alueellinen ympäristökeskus (Ympäristönsuojeluasetus 169/2000, 6§ ja 7§). Mikäli jätteen hyödyntäminen ja sen vaikutukset ulottuvat usean kunnan alueelle, on viranomainen alueellinen ympäristökeskus (Ympäristönsuojelulaki 86/2000, 31§). Lisäksi on otettava huomioon myös sivutuotteiden varastointi: jos jätettä varastoidaan yli vuosi, tulkitaan varastointi kaatopaikaksi, joka edellyttää siihen soveltuvia rakenteita (Valtioneuvoston päätös kaatopaikoista 861/1997, 2§). Sivutuotteiden käytön lupamennettelyjä helpottaisi niiden tuotteistaminen, mutta tuotteistamiselle ei ainkaan toistaiseksi ole yksiselitteisiä kriteerejä.

2 PÖLYNSIDONTA-AINEET

Käytössä on hyvin monenlaisia ratkaisuja sorateiden pölyongelmaan. Tässä kappaleessa kerrotaan lyhyesti erilaisten pölynsidonta-aineiden perusominaisuuksista.

2.1 Vesi

Vesi ei aiheuta ympäristöongelmia, mutta se haihtuu nopeasti ja sitoo pölyä yleensä vain alle päivän. Siksi se on vain väliaikainen ratkaisu pölynsidontaan ja suuret ajo- ja työvoimakustannukset tekevät siitä muita epäorgaanisia pölynsidonta-aineita kalliimman vaihtoehdon (Han 1992). Lindhin (1981) mukaan merivesi on hieman makeaa vettä tehokkaampi pölynsitoja, koska se sisältää pieniä määriä suoloja. Valtamerten vedessä on noin 2,68 % natriumkloridia ja 0,32 % magnesiumkloridia (Bertram 1997). Itämeren suolaisuus Suomen rannikolla on kuitenkin niin alhainen (0,3-0,6 %), että sillä ei ole merkitystä pölynsidonnan kannalta.

2.2 Kalsiumkloridi ja muut epäorgaaniset suolat

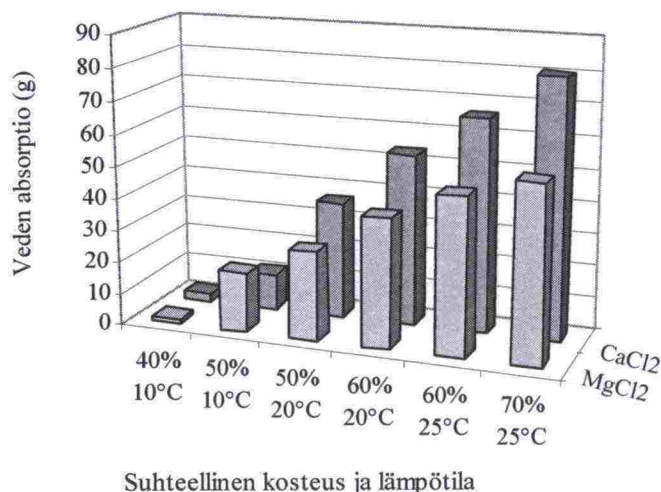
Suoloja käytetään pölynsidonnassa, koska ne ovat hygroskooppisia aineita eli imevät kosteutta ilmasta ja pitävät tien pinnan kosteana. Ne myös lisäävät veden pintajännitystä ja siten hidastavat haihduntaa (Han 1992).

Kalsiumkloridin kyky imeä vettä ilmasta riippuu lämpötilasta ja ilman suhteellisesta kosteudesta: 25 °C lämpötilassa absorptio alkaa, kun ilman suhteellinen kosteus on 29 %, jos lämpötila on korkeampi, esimerkiksi 38 °C, alkaa absorptio jo 20 % suhteellisessa kosteudessa. Magnesiumkloridi alkaa imeä vettä ilmasta 32 % suhteellisessa ilmankosteudessa lämpötilasta riippumatta. Kuvasta 2.1 nähdään, että kalsium- ja magnesiumkloridin absorboima vesimäärä riippuu sekä lämpötilasta että suhteellisesta ilmankosteudesta. Natriumkloridi ei ole tehokas pölynsidonta-aine Pohjoismaiden olosuhteissa, koska imeäkseen vettä ilmasta se vaatii vähintään 79 % suhteellisen ilman kosteuden (Bolander ja Yamada 1999).

Kalsiumkloridi on eniten käytetty pölynsidonta-aine Suomessa. Tiehallinto käyttää vuosittain noin 28 000 – 30 000 tonnia kalsiumkloridia sorateiden pölynsidontaan (Tiehallinto 2001b). Suomessa kalsiumkloridia valmistetaan kalkkikivestä ja suolahaposta. Pölynsidontaan voidaan käyttää vesiliuosta (CaCl_2 -pitoisuus 32-40 %) tai hiutalesuolaa (CaCl_2 -pitoisuus 77 %) (Kemira Chemicals Oy 1999, Pöyhönen 1992). Tarvittava suolamäärä on 0,5-2,5 tonnia hiutalesuolaa tiekilometriä kohti riippuen liikennemäärästä ja tien leveydestä (Yli-Kuivila et al. 1993). Suolamäärään vaikuttavat lisäksi muun muassa metsäisyys, ilmansuunnat tiehen nähden, pohjamaa, tien rakenne ja kulutuskerrosmateriaali. Liuossuolan määrä lasketaan hiutalesuolamäärästä

niin, että kalsiumkloridin kokonaismäärä pysyy samana. Vilkasliikenteisillä tai aukeilla tieosuuksilla soratien kulutuseros saatetaan joutua käsittelemään kalsiumkloridilla useita kertoja kesän aikana (Tielaitos 1995).

100 g suolanäytteen veden absorptio 24 tunnin aikana



Kuva 2.1. Magnesium- ja kalsiumkloridin (100 g näyte) veden absorptio 24 tunnin aikana 3 eri lämpötilassa ja 4 suhteellisessa ilmankosteudessa (pohjautuu Ruotsin VTI:n analyysituloksiin).

Suomessa on kokeiltu pölynsidonnassa myös magnesiumkloridia (MgCl₂).

2.3 Orgaaniset pölynsidonta-aineet

2.3.1 Bitumiemulsio ja muut öljypohjaiset tuotteet

Bitumiemulsiot ovat liimamaisia; ne sitovat soratien hienoainespartikkelit yhteen myös tien ollessa kuiva. Bitumiemulsioita on käytetty pölynsidontaan Ruotsin Gotlannissa vuodesta 1991 alkaen, jolloin kunta päätti luopua teiden suolauksesta negatiivisten ympäristövaikutusten vuoksi (Bergström ja Grebacken 1995).

Vuonna 1994 aloitetun 2-vuotisen suomalaisen tutkimuksen perusteella bitumiemulsio ei ollut taloudellisesti tai teknisesti kalsiumkloridipölynsidontaa parempi vaihtoehto (Valkonen 1996). Vuonna 2000 Ranta-Pere päätyi samankaltaisiin lopputuloksiin: koska bitumiemulsio on huomattavan kallista, vaikutusajan tulisi olla vähintään kolme vuotta, jotta menetelmä olisi taloudellisesti kannattava. Tätä ei kuitenkaan saavutettu koetieosuuksilla, vaan tutkimus keskeytettiin kahden vuoden jälkeen koeosuuksien huonon kunnon vuoksi. Ranta-Pereen (2000) mukaan jatkossa tutkimuksissa tulisi keskittyä

selvittämään kulutuskerrosmateriaalin ja bitumiemulsion yhteisvaikutusta ja parantamaan bitumiemulsion ominaisuuksia pölynsidontan kannalta. Gotlannissa, jossa bitumiemulsiopölynsidonta on rutiinimenetelmä, on erilainen kallioperä, ja alueen geologia voi vaikuttaa menetelmän parempaan toimivuuteen.

Muita pölynsidonnassa käytettyjä öljypohjaisia tuotteita ovat muun muassa modifioidut bitumiemulsiot, emulgoidut öljyt ja mineraaliöljyt (Bolander ja Yamada 1999). Öljy peittää hienoainepartikkelit ohuella kalvolla ja lisää näin partikkelien massaa. Öljyä on käytetty pölynsidontaan muun muassa Kanadassa, jossa niiden uskotaan olevan tehokkain pölynsidonta-aine kuivissa olosuhteissa ja teillä, joiden liikennemäärä on suuri ja hienoainespitoisuus pieni (CH2M Hill Engineering Ltd 1993).

2.3.2 Lignosulfonaatti

Lignosulfonaatti on paperiteollisuuden sulfiittiselluloosan valmistuksen sivutuote. Se koostuu pääasiassa ligniinistä ja hiilihydraateista. Ligniini sitoo pölypartikkelit yhteen ja sokerit toimivat hygroskooppisesti sitoen kosteutta (Han 1992). Bolanderin ja Yamadan (1999) mukaan lignosulfonaatti säilyttää tehokkuutensa myös pitkien kuivien kausien aikana. Lignosulfonaatti on kuitenkin hyvin vesiliukoinen, joten rankkasade voi tuhota pölynsidontakyvyn (Han 1992). Adamsin (1988) mukaan vuonna 1987 pölynsidontaan käytettiin yhteensä noin 150 000 tonnia lignosulfonaattia Pohjois-Amerikassa, Euroopassa ja Australiassa. Noin 17 000 tonnia lignosulfonaattia käytetään vuosittain sorateiden pölynsidontaan Skandinaviassa (Jan Hörke, LignoTech Sweden AB, henkilökohtainen tiedonanto).

2.3.3 Kaliumformiaatti

Kaliumformiaatin mahdollisuuksia vaihtoehtoisena, ympäristöystävällisenä liukkaudentorjunta-aineena on tutkittu viimeaikoina paljon ja tulokset ovat lupaavia (Hellstén ja Nystén 2001, Hellstén et al. 2002). Kemira Chemicals Oyn mukaan kaliumformiaattia on kokeiltu myös pölynsidonnassa raviradalla ja kaivosteillä, jossa kalsiumkloridin käyttö ei ollut mahdollista. Kaliumformiaatin käyttö pölynsidonnassa perustuu sen hygroskooppisuuteen. Kaliumformiaatti on helposti biohajoava ja sen hajoaminen voi lyhentää vaikutusaikaa. Kaliumformiaatin tehokkuudesta ja vaikutusajasta tarvittaisiinkin lisätutkimuksia. Korkea hinta rajoittaa kaliumformiaatin laajempaa käyttöä pölynsidonnassa.

2.3.4 Polymeeriemulsiot

Polymeeriemulsiot, kuten polyvinyyliasetaatit ja akryylikopolymeerit, sitovat maarakeet toisiinsa muodostamalla polymeerimatriisin. Polymeeriemulsiot

den etu on niiden vedenkestävyys kovettumisen jälkeen. Ne toimivat myös hyvin hiekkamaassa (Washington Department of Ecology 2002). Yhdysvaltojen armeijan tutkimus- ja kehityskeskukseen puristuslujuustesteissä polymeeriemulsiot paransivat selvästi silttisen hiekan lujuutta ja kosteuden sietokykyä märissä olosuhteissa (Santoni et al. 2001).

Polymeeriemulsioiden huonoihin puoliin kuuluu se, että ne voivat hajota ultraviolettivalon vaikutuksesta, polymeerimatriisi menettää tehonsa tien höyläyksen jälkeen ja levityskaluston puhdistus vie paljon aikaa (Washington Department of Ecology 2002). Polymeerituotteet myydään yleensä tiivisteinä ja sekoitetaan veteen ennen levitystä vesisäiliöautolla tai vastaavalla. Kovettumiseen vaadittava aika riippuu lämpötilasta, kosteudesta ja tien pinnan kosteuspitoisuudesta. Yhden valmistajan (Hercules Environmental Inc 2002) mukaan kovettumisaika on 3-48 tuntia. Tyypillinen akryylipolymeeriemulsioiden Soil Sealin kovettumisaika on 8-12 tuntia 22 °C lämpötilassa (Baxter 2002).

Eri olosuhteissa (kulutuskerrosmateriaali, ilmasto, tien käyttö) polymeeriemulsioiden testaustulokset vaihtelevat. Yhden akrylikopolymeerin (Soil-Sement) todettiin vähentävän tehokkaimmin PM₁₀-päästöjä (halkaisijaltaan alle 10 mikrometrin kokoisia hiukkasia) Mojaven autiomaassa Kaliforniassa vuoden kestäneessä tutkimuksessa. Toisessa Oklahomassa tehdyssä tutkimuksessa Soil-Sement oli teholtaan huonompi kuin muut testatut pölynsidonta-aineet, koska raskas liikenne hajotti polymeerikalvon (Saunders 2000).

2.3.5 Muut

Muita orgaanisia pölynsidonta-aineita ovat muun muassa kasviöljyt, mäntyöljyn johdannaiset, melassit ja Suomessa kokeiltu ksylitolin valmistuksen sivutuote eli ksylitoliliemi, entsyymituotteet ja pinta-aktiiviset aineet. Kasviöljyt agglomeroivat pölypartikkeleita eli muodostavat yksittäisistä partikkeleista suurempia kasaumia. Öljyjen sitomiskyky on kuitenkin pieni ja ne hapettuvat herkästi (Han 1992). Mäntyöljyjohdannaiset ovat sulfaattisellun valmistuksen tislattuja tuotteita (Bolander ja Yamada 1999). Markkinoilla on lisäksi monia yhdistelmätuotteita, kuten mäntyöljy-bitumiemulsiot ja entsyymien, sokerien ja pinta-aktiivisten aineiden seos (CH2M Hill Engineering Ltd 1993).

2.4 Savilisäaineet

Savilisäaineet, kuten bentoniitti (montmorilloniitti), agglomeroituvat hienojen pölyhiukkasten kanssa. Bolanderin ja Yamahan (1999) mukaan yleensä riittää yksi käsittely kerran viidessä vuodessa. Jos savipitoisuus on liian korkea, tien pinta voi muuttua sateella pehmeäksi tai liukkaaksi.

3 ARVIOINNISSA KÄYTETYT PARAMETRIT

Pölynsidonta-aineiden vaikutuksia kuvaamaan valittiin seuraavat ominaisuudet ja vaikutukset:

- kemiallinen koostumus
- kulkeutuminen ympäristössä
- pysyvyys
- biokertyvyys
- myrkyllisyys ympäristölle
- vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen
- työturvallisuus ja terveysvaikutukset

Ympäristön kannalta kemikaalien avainominaisuuksia ovat kulkeutuvuus, pysyvyys, kertyvyys ja myrkyllisyys. Tiedot kulkeutuvuudesta, pysyvyydestä ja biokertyvyydestä kuvaavat aineen käyttäytymistä ympäristössä, ja näiden tietojen avulla voidaan arvioida, mitkä ympäristön kohdejärjestelmät voivat altistua aineelle (Landner 1990). Biokertyvyys, kuten pysyvyyskin, on kuitenkin merkityksellinen vasta yhdistettynä jonkinasteiseen myrkyllisyyteen (Ympäristöministeriö 1987). Vaikutuksia vesistöihin ja pohjaveteen käsitellään erillisessä kappaleessa, koska vaikutus veden laatuun on yksi tärkeimmistä pölynsidonta-aineiden käyttöön liittyvistä huolenaiheista.

3.1 Kemiallinen koostumus

Suurin osa pölynsidonta-aineista on usean eri aineen seoksia. Pölynsidonta-aineiden kemiallisen koostumuksen selvittäminen on kaiken arvioinnin lähtökohta. Pääasiallisten ainesosien lisäksi pölynsidonta-aineet voivat sisältää vaihtelevia pitoisuuksia haitallisia aineita, kuten metalleja, polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä tai haihtuvia orgaanisia yhdisteitä.

3.1.1 Metallit

Metallit ovat pysyviä ympäristössä. Alkuaineina ne eivät hajoa eivätkä muutu, vaikka voivatkin esiintyä eri yhdisteinä. Jouduttuaan maaperään tai sedimentteihin metallien viipymääjat ovat pitkiä, yleensä useita vuosia, ennen kuin ne uuttuvat muihin kerroksiin (Walker et al. 1996). Vaikka pölynsidonta-aineiden metallipitoisuus olisi pieni, pitkäaikaisen käytön seurauksena ympäristön metallipitoisuudet voivat nousta (CH2M Hill Engineering Ltd 1993). Monet metallit ovat pieninä pitoisuuksina välttämättömiä eliöille, mutta suurina pitoisuuksina haitallisia tai myrkyllisiä. Joillakin metalleilla on pelkästään vahingollisia vaikutuksia. Esimerkiksi elohopea ja kadmium eivät ole tarpeellisia eliöille ja voivat toksisuusvaikutusten lisäksi estää elimistölle välttämättömien molekyylien saantia (Walker et al. 1996).

3.1.2 Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH)

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) ovat yhdisteitä, jotka muodostuvat kahdesta tai useammasta yhteen liittyneestä aromaattisesta renkaasta. Useilla PAH-yhdisteillä on osoitettu olevan teratogeenisiä (epämuodostumia aiheuttavia), mutageenisia ja/tai karsinogeenisiä ominaisuuksia eläinkokeissa ja ne aiheuttavat mahdollisesti syöpää ihmisille. Kevyimmät (vähemmän kuin 4 bentseenirengasta sisältävät) PAH-molekyylit, kuten naftaleeni ja fluereeni, hajoavat biologisesti, haihtuvat ja kulkeutuvat maaperässä. Raskaimmat PAH-yhdisteet, kuten esimerkiksi bentso(a)pyreeni, ovat haitallisimpia. Nämä yhdisteet pysyvät todennäköisesti sitoutuneena tienpohjan materiaaleihin, hajoavat hyvin hitaasti eivätkä ole kovin liikkuvia. Siksi pohjaveden saastuminen on epätodennäköistä. Pölyn tai höyryn nieleminen tai hengittäminen levityksen aikana on todennäköisempi altistumisreitti (CH2M Hill Engineering Ltd 1993).

3.1.3 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC)

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) ovat orgaanisia yhdisteitä, joiden höyrynpaine on vähintään 0,13 kPa standardilämpötilassa ja -paineessa (293 K, 101 kPa) (Kotzias ja Spartà 1993). Raakaöljytuotteista löydettyihin haihtuviin orgaanisiin hiilivetyihin kuuluu tutkitusti syöpävaarallisia aineita, kuten bentseeni. Myös etyylibentseenillä, tolueenilla ja ksyleeneillä voi olla toksisia vaikutuksia. Tupakointi, ajoneuvojen pakokaasut ja bensiinin tankkaus ovat yleisimpiä bentseenin altistuslähteitä. Etyylibentseeniä, tolueenia ja ksyleenejä löytyy maaleista, liimoista, bensiinistä ja polton epäpuhtauksista. Korkeiden VOC-pitoisuuksien aiheuttamia akuutteja oireita ovat silmien, nenän ja kurkun ärsytys, huimaus ja päänsärky (CH2M Hill Engineering Ltd 1993, Wallace 1993).

Jos käytettävä pölynsidonta-aine sisältää VOC-yhdisteitä, työntekijöiden altistumisriski tulisi selvittää. Koska useimmat VOC-yhdisteet haihtuvat nopeasti ilmakehään pölynsidonta-aineen levityksen jälkeen ja aineita levitetään suhteellisen harvoin, sivullisten ja maanomistajien altistumisriski on todennäköisesti vähäinen (CH2M Hill Engineering Ltd 1993).

3.1.4 Vertailu raja-arvoihin ja taustapitoisuuksiin

Taulukoissa 3.1 ja 3.2 on esitetty talousveden laatuvaatimukset ja -suositukset, saastuneiden maiden tutkimus- ja kunnostusprojektin ohjearvot enimmäispitoisuudeksi maaperässä ja joitakin ympäristön taustapitoisuuksia pölynsidonta-aineiden sisältämien metallien ja muiden epäorgaanisten aineiden, PAH-yhdisteiden ja VOC-yhdisteiden osalta. Taulukon tarkoituksena on antaa vertailuarvoja pölynsidonta-aineiden sisältämien pitoisuuksien haitallisuuden arvioimiseksi.

Taulukko 3.1. Suomalaisia ohjearvoja ja taustapitoisuuksia epäorgaanisille aineille.

Aine	Talous- veden laatuvaati- mukset ¹ (mg/l)	Talous- veden laatusuo- situkset ¹ (mg/l)	SAMASE-pro- jektin ohjearvo enimmäispitoi- suudeksi maa- perässä ³ (mg/kg)	Taustapitoisuus ³			
				Maa- perässä (mg/kg)	Järvi- ja joki- vedessä (mg/l)	Pohjavedessä (mg/l)	
						Keski- arvo	Medi- aani
Metallit							
Alumiini	-	0,2	-	-	-	0,215 ⁴	0,05 ⁴
Barium	-	-	600	500	0,02	-	-
Beryllium	-	-	1	3	0,0001	-	-
Elohopea	0,001	-	0,2	0,05	0,00005	-	-
Hopea	-	-	-	-	-	-	-
Kadmium	0,005	-	0,5	0,3	0,00002	0,0005	0,0005
Kalium	-	-	-	-	-	1,2 ⁴	0,8 ⁴
Kalsium	-	-	-	-	-	4,5 ⁴	2,9 ⁴
Koboltti	-	-	50	10	0,0002	-	-
Kromi	0,05	-	100	80	0,0007	-	-
Kupari	2,0	-	100	25	0,003	0,0046	0,002
Lyijy	0,01	-	60	17	0,003	0,0012	0,001
Magnesium	-	-	-	-	-	1,5 ⁴	0,9 ⁴
Mangaani	-	0,05	-	-	-	0,087 ⁴	0,012 ⁴
Molybdeeni	-	-	5	1,2	0,0005	-	-
Natrium	-	200	-	-	-	2,7 ⁴	2,2 ⁴
Nikkeli	0,02	-	60	20	0,0003	-	-
Rauta	-	0,2	-	-	-	-	-
Seleen	-	-	1	0,3	< 0,0002	-	-
Sinkki	-	-	150	70	0,015	0,322	0,1
Strontium	-	-	-	-	-	-	-
Tallium	-	-	0,5	0,5	0,00004	-	-
Vanadiini	-	-	50	90	0,0009	-	-
Muut epäorgaaniset aineet							
Antimoni	0,005	-	5	0,5	< 0,0001	-	-
Arseeni	0,01	-	10	5	0,004	-	-
Boori	1,0	-	5	30	0,01	-	-
Kloridi	-	250 ²	-	-	-	2,1 ⁴	1,6 ⁴
Sulfaatti	-	250	-	-	-	6,1 ⁴	3,4 ⁴

¹ Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista n:o 461/2000.

² Vesijohtomateriaalien syöpymisen ehkäisemiseksi kloridipitoisuuden tulisi olla alle 25 mg/l

³ (Ympäristöministeriö 1994)

⁴ (Soveri 1985)

Ohjearvo enimmäispitoisuudeksi maaperässä on asetettu niin sanotulle suurimmalle hyväksyttävälle haitallisen aineen pitoisuustasolle. Pienet muutokset ekosysteemissä ovat jo tällöin mahdollisia. Kyseessä on pitoisuustaso, jossa 95 %:ssa ekosysteemiä ei havaita negatiivisia vaikutuksia (95%:n NOEC). Taulukon taustapitoisuusarvojen osalta on otettava huomioon, että alkuaineiden jakautumisessa esiintyy merkittävää alueellista vaihtelua (Ympäristöministeriö 1994).

Taulukko 3.2. Suomalaisia ohjearvoja orgaanisille aineille. Orgaanisten aineiden taustapitoisuuksia ei ole Suomessa kartoitettu systemaattisesti.

Aine	Talous- veden laatu- vaati- mukset ¹ (mg/l)	Talous- veden laa- tusuo- situkset ¹ (mg/l)	SAMASE- projektin oh- jearvo enim- mäispitoisuu- deksi maape- rässä ³ (mg/kg)
PAH-yhdisteet			
Antraseeni	-	-	5
Bentso(a)antraseeni	-	-	2
Bentso(b)fluoranteeni	yhteensä 0,10 µg/l	-	-
Bentso(k)fluoranteeni		-	2
Bentso(ghi)peryleeni		-	2
Indaani-(1,2,3-cd)-pyreeni		-	2
Bentso(a)pyreeni	0,010 µg/l	-	2
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-	2
Etyleeninaftaleeni	-	-	-
Fenantreeni	-	-	5
Fluoranteeni	-	-	1
Fluoreeni	-	-	2
Koroneeni	-	-	-
Kryseeni	-	-	2
Naftaleeni	-	-	1
Pyreeni	-	-	4
PAH-yhdisteet yhteensä	-	-	20
VOC-yhdisteet			
Bentseeni	0,001	-	0,5
Dikloorimetaani	-	-	2
Etyylibentseeni	-	-	5
Ksyleeni	-	-	0,5
Tolueeni	-	-	2

¹Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista n:o 461/2000.

³(Ympäristöministeriö 1994)

Saastuneeksi epäillyn maaperän haitallisen aineen pitoisuutta arvioitaessa sitä verrataan kyseessä olevan alueen ympäristön taustapitoisuuteen. Jos pitoisuus on kertaluokkaa suurempi, on kyseessä huomattava ylittyminen. Vähäisempikin pitoisuuden kohoaminen on otettava huomioon, mikäli paikalliset ympäristöolosuhteet, maankäyttö tai haitta-ainemäärä sitä edellyttävät (Ympäristöministeriö 1994). Vastaavasti pölynsidonta-aineiden ympäristökelpoisuutta arvioidessa tulisi huomioida ympäristön herkkyys.

3.2 Kulkeutuminen ympäristössä

Pölynsidonta-aineet voivat kulkeutua tieltä ympäristöön useita eri reittejä esimerkiksi

- ainetta levitettäessä tuulen mukana pölynä tai höyrynä
- valumalla levitysvaiheessa ojiin ja kulkeutumalla veden mukana joko siihen liuenneena tai omana faasinaan (rasvaliukoiset aineet)
- tienpinnan eroosion ja pölyämisen mukana tienvarsille
- tunkeutumalla maaperään
- liukenemalla sadeveteen ja kulkeutumalla maaperän läpi pohjave-
teen tai suoraan tai ojien kautta puroihin, järviin ja kosteikkoihin
- haihtumalla ilmaan
- ajoneuvojen ja niiden pesuvesien mukana

Ilmasto, topografia, vesistöjen läheisyys, sekä kallioperän ja pohjavedenpin-
nan syvyys vaikuttavat pölynsidonta-aineiden liikkuvuuteen maaperässä ja
kulkeutumiseen pinta- ja pohjavesiin (Golden 1991). Myös maaperän omi-
naisuudet vaikuttavat voimakkaasti aineiden kulkeutuvuuteen. Maalajit voi-
daan jakaa neljään pääryhmään: moreeneihin, karkearakeisiin (sora, hiek-
ka), hienorakeisiin (savi, siltti) ja eloperäisiin. Karkearakeisten maalajien ja
soramoreenien vedenläpäisevyys on suuri, kun taas savet ovat niukasti lä-
päiseviä. Toinen tärkeä maalajien ominaisuus on niiden kationinvaihtokapa-
siteetti. Kaikilla savimineraaleilla on negatiivinen pintavaraus, jota osittain
neutraloivat mineraalin pintaan adsorboituneet positiivisesti varautuneet ionit
eli kationit. Mineraalin pintaan kiinnittyneet kationit voivat myös vaihtua toi-
siin saatavissa oleviin kationeihin, jolloin puhutaan kationinvaihdosta. Kun
kationeita joutuu maaperään, herkimmin kiinnittyvät kationit syrjäyttävät mi-
neraalin pinnalta helposti uuttuvia kationeita. Kationien herkkyys kiinnittyä
mineraalin pinnalle ja korvata muita kationeja esitetään yleensä seuraavassa
järjestyksessä (Whitlow 2001):



Myös humus sisältää suuren joukon negatiivisesti varautuneita ryhmiä, jotka
pidättävät hyvin metalli-ioneja ja kationisia orgaanisia yhdisteitä. Tavallisesti
maaperässä on suhteellisen vähän positiivisesti varautuneita ryhmiä, ja siksi
erityisesti pienikokoiset anionit ovat hyvin kulkeutuvia (Nikunen 1993).

3.2.1 Vesiliukoisuus

Vesiliukoisuus on aineen ympäristökäyttäytymisen kannalta yksi keskeisim-
piä suureita. Aineet, jotka liukenevat hyvin veteen, leviävät usein ympäris-
tössä laajalle, adsorboituvat suhteellisen vähän maaperään ja sedimenttei-
hin, kertyvät melko vähän eliöihin ja ovat keskimääräistä helpommin biologi-

sesti hajoavia (Nikunen 1993). Jos pölynsidonta-aineessa on vesiliukoisia aineita, niiden voidaan varovaisen arvion mukaan olettaa liukenevan pölynsidonta-aineesta sen levityksen jälkeen (Kimball 1997). Vesiliukoisilla aineilla on suuri riski päätyä pinta- ja pohjavesiin. Toisaalta myös veteen liukenevat aineet voivat kulkeutua pohjaveteen, jos ne eivät ole maa-ainekseen kiinnittyviä (Nikunen 1993). Aineet voidaan ryhmitellä niiden vesiliukoisuuden mukaan hyvin liukenevasta hyvin niukkaliukoiseen (Taulukko 3.3).

Taulukko 3.3. Aineiden luokittelu niiden vesiliukoisuuden mukaan (Nikunen 1993).

Vesiliukoisuus (mg/l)	Ryhmittely
> 1000	hyvin liukeneva
10 - 1000	liukeneva
0,1 - 10	niukkaliukoinen
< 0,1	hyvin niukkaliukoinen

3.2.2 Henryn lain vakio ja höyrynpaine

Kun arvioidaan aineiden jakautumista veden ja ilman välillä, käytetään arvioinnin perustana yleisimmin Henryn lain vakiota (H), joka on aineen höyrynpaineen (P_{vp}) ja sen vesiliukoisuuden (S) suhde:

$$H = \frac{P_{vp} (Pa)}{S (mol / m^3)}$$

Kemikaalit, joiden Henryn lain vakio on pieni, kertyvät vesifaasiin, kun taas yhdisteet, joiden Henryn lain vakio on suuri, siirtyvät herkästi kaasufaasiin (Kotzias ja Spartà 1993). Höyrynpaineen avulla voidaan myös arvioida aineen taipumusta haihtua ilmaan (Taulukko 3.4).

Taulukko 3.4. Aineiden luokittelu niiden haihtuvuuden perusteella (Nikunen 1993).

Höyrynpaine (Pa, 20-25 °C)	Ryhmittely
>100	erittäin haihtuva
1-100	haihtuva
0,01-1	kohtalaisen haihtuva
0,0001-0,01	heikosti haihtuva
<0,0001	hyvin heikosti haihtuva

3.2.3 Tiheys

Nesteiden tiheys vaikuttaa niiden kulkeutumiseen maaperässä. Gravitaation vaikutuksesta vettä tiheämmät ja viskositeetiltaan pienemmät nesteet pyrkivät painumaan maaperässä syvemmälle aina pohjavesiesiintymän pohjalle

asti, kun taas vettä kevyemmät ja viskositeetiltaan suuremmat yhdisteet va-
joavat vähemmän ja saattavat kulkeutua vedellä kyllästyneen kerroksen pin-
nalla (Setälä ja Assmuth 1990).

3.3 Pysyvyys

Vaikeasti hajoavat aineet aiheuttavat ympäristössä pitkäaikaisen altistuksen
ja leviävät laajalle alueelle. Siksi ympäristövaikutuksia arvioidessa on tärke-
ää selvittää yhdisteen taipumus muuntua toisiksi molekyyleiksi ja minerali-
soitua eli hajota täydellisesti. Hajoaminen voi olla valokemiallista, kemiallista
tai biohajoamista. Valokemiallinen hajoaminen tapahtuu auringonvalon suo-
rasta tai epäsuorasta vaikutuksesta lähinnä ilmassa, pintavesissä ja maan-
pinnassa. Tärkein kemiallinen hajoamisprosessi ympäristössä on hydrolyysi
eli hajoaminen veden vaikutuksesta. Biohajoaminen eli hajoaminen mikro-
organismien vaikutuksesta on useimpien orgaanisten aineiden vallitseva ha-
joamismekanismi vedessä, sedimentissä ja maassa (Landner 1990).

Molekyylin rakenteesta voi alustavasti päätellä sen taipumuksen biohajota.
Esimerkiksi enemmän kuin 3 bentseenirengasta sisältävät PAH-yhdisteet
ovat osoittautuneet vaikeasti biohajoaviksi. Tyydyttämättömät alifaattiset hii-
livedyt hajoavat yleensä tyydyttyneitä helpommin ja voimakkaasti haarautu-
neet yhdisteet hajoavat suoraketjuisia hitaammin (Lyman 1991). Hajoamis-
nopeuden ennustaminen näiden kokemusperäisten tulosten perusteella ei
kuitenkaan ole suositeltavaa, sillä oletuksia on testattu vain muutamilla ke-
mikaaleilla tai kemikaaliryhmillä.

3.3.1 BOD/COD-suhde

Biohajoavuuden suuntaa-antavana mittarina käytetään usein biologisen ja
kemiallisen hapenkulutuksen suhdetta. Biologinen hapenkulutus (BOD) tar-
koittaa sitä hapen määrää, jonka mikro-organismit kuluttavat hajottaessaan
orgaanista ainetta aerobisissa olosuhteissa 5- tai 7-päiväisen testin aikana.
Kemiallinen hapenkulutus (COD) tarkoittaa sitä happimäärää, joka tarvitaan
hapettamaan kemiallisesti kaikki orgaaninen aines hiilidioksidiksi ja vedeksi.
Koska COD-testi ei erottele biologisesti saatavilla olevaa ja inerttiä orgaanis-
ta ainetta, COD-arvot ovat yleensä BOD-arvoja suurempia. Landnerin (1990)
mukaan ainetta voidaan pitää helposti biohajoavana, jos suhde BOD_5/COD
on suuri (0,5-1,0). Lyman (1974, teoksessa Lyman 1991) luokitteli kemikaa-
leja BOD_5/COD -suhteen perusteella seuraavasti:

- $BOD/COD < 0,01$ → suhteellisen hajoamaton (relatively undegradable)
- $BOD/COD \quad 0,01-0,1$ → melko hajoava (moderately degradable)
- $BOD/COD > 0,1$ → suhteellisen hajoava (relatively degradable)

Luokittelun mukaan esimerkiksi soijaöljy, bentseeni ja tolueeni ovat suhteellisen hajoavia. BOD/COD-suhteen avulla voidaan arvioida vain aineen taipumusta biohajota, ei hajoamisen nopeutta. BOD-mittauksessa oletetaan, että kaikki hiili muuttuu uudeksi biomassaksi ja tutkittava kemikaali ei inhiboi biokemiallista hapenkulutusta. Lisäksi COD:n ja BOD:n määrittämisessä aineet voivat reagoida eri reaktiomekanismien mukaan ja niiden reaktiivisuus voi olla erilainen (Lyman 1991).

3.4 Biokertyvyys

Biokertyminen tarkoittaa sitä, että aineen pitoisuus eliössä muodostuu suuremmaksi kuin ympäristön pitoisuus. Eliöihin joutuu eri aineita ruoan ja juomaveden mukana sekä suoraan ilmasta, vedestä tai kiinteiltä pinnoilta esimerkiksi ihon, keuhkojen tai kidusten kautta (Walker et al. 1996). Aineet voivat kertyä, jos niiden saanti ja varastointi eliössä on nopeampaa kuin aineiden muuntuminen ja eritys (Landner 1990, Nikunen 1993).

Jos kemikaali on biokertyvä, sen pitoisuus eliöissä voi kohota haitallisen korkeaksi, vaikka pitoisuus ympäristössä olisi pieni. Joidenkin ravinnon mukana eliöihin kertyvien, hyvin hitaasti erittyvien aineiden pitoisuus petoeläimissä (esimerkiksi merikotka tai hylje) voi olla moninkertainen niiden saaliseläimiin verrattuna. Kemikaalin voimakas rikastuminen ravintoketjussa ja kertyminen ravintoketjun huipulla oleviin petoeläimiin voi pahimmillaan vaikuttaa petoeläinten lisääntymiseen ja lajien säilymiseen (Landner 1990). Yksi paljon tutkittu esimerkki on petolintujen kannan lasku sen jälkeen, kun organoklooripohjaiset torjunta-aineet otettiin käyttöön maataloudessa 1940-luvulla (Walker et al. 1996).

Biologista kertyvyystekijää (BCF) voidaan käyttää kuvaamaan kemikaalien kertymisen määrää erityisesti vesiekosysteemeissä. BCF voidaan määrittellä seuraavasti (Walker et al. 1996):

$$BCF = \text{pitoisuus eliössä} / \text{pitoisuus ympäristössä}$$

Luotettavin tapa biokertyvyyden määrittämiseen on biologinen koe esimerkiksi jollakin kalalajilla. Orgaaniset ionisoitumattomat aineet ovat huonosti veteen liukenevia ja niillä on taipumus sitoutua eliöiden rasvakudoksiin. Tätä taipumusta arvioidaan n-oktanoli/vesi-jakaantumiskertoimella K_{ow} , joka tarkoittaa aineen pitoisuuden jakautumista eläinrasvoja kuvaavan oktanolin ja veden seoksessa. N-oktanoli/vesi-jakaantumiskertoimen on todettu olevan verrannollinen kokeellisesti kaloissa havaittuun biokertymiseen. Useissa kansainvälisissä asiantuntijaryhmissä on biokertyvyyden raja-arvoksi asetettu $K_{ow} \geq 1000$ (Landner 1990). Suuri K_{ow} tarkoittaa yleensä myös, että aine on helposti orgaaniseen ainekseen kiinnittyvä ja veteen niukkaliukoinen (Nikunen 1993).

Suuren K_{ow} -arvon lisäksi biokertyvyyteen vaikuttaa merkittävästi myös kemikaalin kyky vastustaa niitä aineenvaihdunnan reaktioita, jotka muuttavat yhdisteitä vähemmän myrkylliseen muotoon. Helposti aineenvaihdunnassa hajoavat rasvahakuiset (lipofiiliset) yhdisteet eivät yleensä ole pysyviä maalla elävissä eläimissä. Jos näillä aineilla on myrkyvaikutuksia, ne ovat lyhytaikaisia ja rajoittuvat niille välittömästi altistuneisiin eliöihin (Walker et al. 1996). Jos aineen molekyylipaino on suurempi kuin 500, aine ei useinkaan ole kertyvä, koska suuri koko estää molekyyliä läpäisemästä solukalvoja (Nikunen 1993).

Oktanoli/vesi-jakaantumiskerroin (tai rasvaliukoisuus) kuvaa aineen kertymistä rasvakudokseen, joten sen perusteella ei voi arvioida aineen kertymistä eliöiden valkuaisaineisiin. Esimerkiksi metallit kiinnittyvät eliöissä pääasiassa proteiineihin (Nikunen 1993).

3.5 Myrkyllisyys ympäristölle

Vesielioitä on toistaiseksi käytetty kemikaalien ympäristövaarallisuuden arvioinnissa selvästi enemmän kuin muita eliöryhmiä. Yleisimpiä testielioitä ovat kalat, vesikirput ja levät (Nikunen 1993). Standardoituja toksisuustestejä ovat kehittäneet muun muassa ASTM (American Society for Testing and Materials) ja OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). Standardimenetelmien käytön etuja ovat testitulosten hyvä vertailtavuus ja toistettavuus eri laboratorioissa (Landis ja Yu 1995).

Kemikaalien myrkyllisyyden tutkimiseen korkeammilla kasveilla on käytetty varsin monia erilaisia menetelmiä. Tärkeimmät mitattavat parametrit ovat siementen itäminen ja taimien selviytyminen, biomassassa sekä juurten ja versojen kasvu (Walker et al. 1996). Maaperän selkärangattomia eläimiä on käytetty aineiden ympäristövaarallisuutta tutkittaessa suhteellisen vähän lie-roa lukuun ottamatta. Perinteisen toksikologian alaan kuuluvat piennisäkkäillä tehtävät myrkyllisyystestit ovat käyttökelpoisia myös arvioitaessa kemikaalien vaarallisuutta luonnonvaraisille nisäkkäille (Nikunen 1993). Toksisuustestitulosten ekstrapoloinnista eri nisäkäsluokkien välillä on kuitenkin vain vähän kokemusta. Esimerkiksi jyrsijöille tehtyjen kokeiden perusteella on vaikea arvioida myrkyllisyyttä nautaeläimille, koska nautaeläinten ruoansulatusjärjestelmä on erilainen (Landis ja Yu 1995).

Yleisimpiä testimenetelmiä ovat akuuttia toksisuutta mittaavat kokeet, joissa tutkitaan koe-eliöiden lyhytaikaisen altistuksen aiheuttamaa kuolleisuutta tai muuta helposti havaittavaa vaurioitumista (Landner 1990). Tulos ilmoitetaan annoksena (LD_{50}) tai pitoisuutena (LC_{50}), joka testiaikana tappaa puolet koe-eliöistä. Jos kuolleisuuden sijaan mitataan esimerkiksi kasvun tai lisääntymisen estymistä, tulos ilmoitetaan vaikuttavana pitoisuutena (EC_{50}). Lisäksi

voidaan ilmoittaa annos (NOED) tai pitoisuus (NOEC), jonka ei ole todettu aiheuttavan myrkyvaikutuksia (Landis ja Yu 1995). Taulukossa 3.5 on esitetty muutamia raja-arvoja myrkyllisyyden arviointiin toksisuustestitulosten perusteella.

Taulukko 3.5. Myrkyllisyyden arviointiin käytetyt raja-arvot pohjoismaisen työryhmän mallissa (Landner 1990).

	Erittäin myrkyllinen	Myrkyllinen
Kala LC ₅₀	≤ 1,0 mg/l	≤ 100 mg/l
Daphnia (vesikirppu) EC ₅₀	≤ 1,0 mg/l	≤ 100 mg/l
Levät EC ₅₀	≤ 1,0 mg/l	≤ 100 mg/l
Nisäkkäät LD ₅₀ (suun kautta)	≤ 25 mg/kg ruumiinpaino	≤ 200 mg/kg

LD₅₀-, LC₅₀- ja EC₅₀-arvojen heikkoutena on se, että ne perustuvat haitta-aineen pitoisuuteen testielion ympäristössä tietyn ajanjakson aikana. Hitaasti kudoksiin siirtyvällä yhdisteellä voi 96 tunnin testissä olla matala toksisuus vain, koska yhdisteen pitoisuus kudoksissa ei ole testiajan kuluessa ehtinyt nousta myrkylliselle tasolle (Landis ja Yu 1995).

Jos yhdisteen myrkyllisyys ilmoitetaan käyttäen vain LD₅₀-arvoa, on otettava huomioon, että kahdella eri yhdisteellä voi olla sama LD₅₀-arvo, vaikka niiden annos-vaste-kuvaajat ovat erilaiset. Toinen yhdiste voi olla huomattavasti myrkyllisempi pieninä, ympäristöstä löytyvinä pitoisuuksina. Tällöin LD₅₀-arvojen vertaaminen antaa harhaanjohtavan kuvan aineiden todellisuudessa aiheuttamasta vaarasta ympäristölle (Landis ja Yu 1995).

Suurin ongelma on kuitenkin se, että testataan vain kemikaalien akuuttia myrkyllisyyttä ja vain muutamalle testilajille. Eri lajien herkkyys samalle kemikaalille voi olla hyvin erilainen (Walker et al. 1996). Aineiden todellisten ympäristövaikutusten ennustamiseksi tarvittaisiin ekologisesti merkittäviä tutkimuksia, kuten pitkäaikaisia tutkimuksia vaikutuksista lisääntymiseen, kasvuun ja käyttäytymiseen sekä malliekosysteemi- tai kenttäkokeita (Landner 1990). Lyhytaikaisten ja vain muutamille lajeille tehtyjen toksisuustestien tuloksia ei pidä yleistää liikaa (Landis ja Yu 1995).

3.6 Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen

Pohjavesien suojelu on ensisijaisen tärkeää yhdyskuntien vedenhankinnan turvaamiseksi. Nykyään noin 3,5 miljoonaa suomalaista käyttää talousveteenään pohjavettä (Gustafsson 2000). Suomen pohjavedet ovat herkkiä pilaantumaa, koska niitä suojaavat maakerrokset ovat ohuita. Saastuneen pohjavesiesiintymän puhdistaminen on kallista ja hidasta eikä välttämättä edes mahdollista. Ympäristönsuojelulain (86/2000) pohjaveden pilaamiskielto onkin ehdoton. Pölynsidonta-aineet saattavat sisältää aineita, joiden kul-

keutuminen pohja- ja pintavesiin heikentää veden laatua. Gustafssonin (2000) mukaan noin 44 %:lla kaikista Suomen luokitelluista pohjavesialueista kulkee teitä. Pölynsidonta-aineiden kemiallista koostumusta ja kulkeutusta käsiteltiin jo luvuissa 3.1 ja 3.2.

Haitallisten aineiden pitoisuuksien nousun lisäksi sisävesiä uhkaa liiallinen ravinnekuormitus. Vesien rehevöityminen johtaa runsaiden leväesiintymien yleistymiseen, happikatoon ja kalaston muutoksiin. Suomen sisävesien pääasiallinen kasvua rajoittava ravinne on fosfori. Typpi vaikuttaa erityisesti jokien ja rannikkovesien rehevöitymiseen (Pietiläinen ja Räike 1999). Pölynsidonta-aineiden vaikutusta vesistöjen rehevöitymiseen on arvioitu niiden fosfori- ja typpipitoisuuden avulla. Happea kuluttavan kuormituksen mittarina on käytetty biologista hapenkulutusta.

3.7 Työturvallisuus ja terveysvaikutukset

Kemikaalien suorista vaikutuksista ihmisiin on harvoin saatavissa tietoa. Useimmiten aineen myrkyllisyyttä ihmisille arvioidaan rottakokeiden, erityisesti akuuttia toksisuutta mittaavan LD₅₀-arvon, perusteella (Landner 1990). Kemikaalit luokitellaan erittäin myrkyllisiksi, myrkyllisiksi tai terveydelle haitallisiksi taulukon 3.6 mukaisesti:

Taulukko 3.6. Kemikaalien luokittelu erittäin myrkyllisiksi, myrkyllisiksi tai haitallisiksi (Sosiaali- ja terveysministeriön päätös kemikaalien luokitusperusteista ja merkintöjen tekemisestä 30.7.1993/739).

Ryhmä	LD ₅₀ suun kautta rotalle (mg/kg ruumiinpaino)	LD ₅₀ ihon kautta ka- niinille tai rotalle (mg/kg ruumiinpaino)	LC ₅₀ hengitysteitse rotalle (mg/litra/4 tuntia)
erittäin myrkyllinen	≤ 25	≤ 50	≤ 0,25
myrkyllinen	25 – 200	50 - 400	0,25 - 1
haitallinen	200 – 2000	400 - 2000	1 - 5

Kemikaalin terveydelle vaarallisena ominaisuutena pidetään myös sen pitkäaikaisen altistuksen aiheuttamia myrkyvaikutuksia, syövyttävyyttä tai ärsyttävyyttä, herkistävyyttä, syöpää aiheuttavaa ominaisuutta ja lisääntymiselle tai perimälle aiheuttamaa haittaa (Landner 1990). Työturvallisuusriskin voi lisäksi aiheuttaa esimerkiksi kemikaalin voimakas reagointi ilman tai veden kanssa.

4 KIRJALLISUUSSELVITYS PÖLYNSIDONTA-AINEIDEN OMINAISUUKSISTA

4.1 Bitumiemulsio

4.1.1 Kemiallinen koostumus

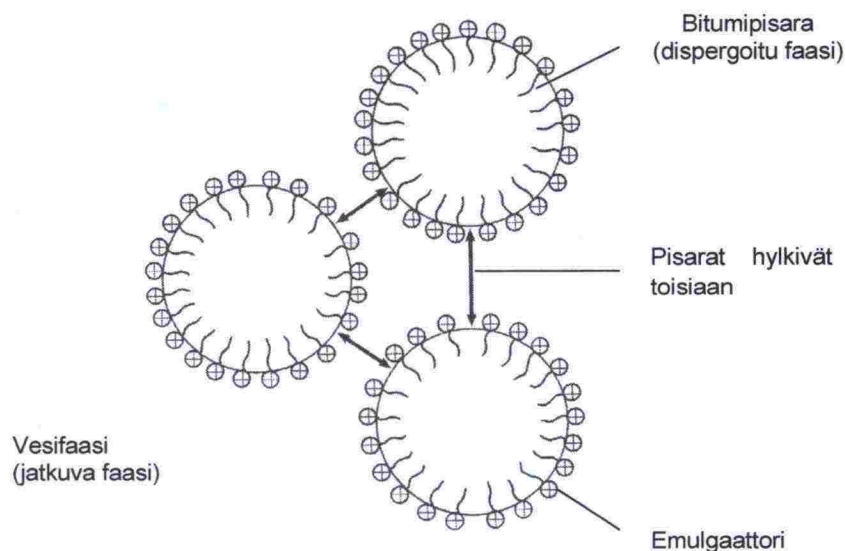
Bitumiemulsiot koostuvat pääasiassa bitumista ja vedestä sekä pienistä määristä emulgaattoria ja tartuketta (Bergström ja Grebacken 1995, Blomberg 1990).

Bitumiksi kutsutaan mustaa, sementtimäistä luonnon asfalttiesiintymistä uuttettua sideainetta tai maaöljystä saatua tislauksen pohjatuotetta, joka koostuu pääasiassa korkean molekyylipainon omaavista hiilivedyistä. Bitumin hiilivedyt voivat olla esimerkiksi suoraketjuisia, haaroittuneita tai rengasrakenneisiä tyydyttyneitä hiilivetyjä tai aromaattisia yhdisteitä (Asphalt Institute 1989, Blomberg 1990). Bitumi sisältää etupäässä hiiltä (80-85 paino-%) ja vetyä (10 paino-%), sekä vaihtelevassa määrin rikkiä, happea ja typpeä. Lisäksi bitumi voi sisältää pieniä pitoisuuksia metalleja, tavallisimmin vanadiinia, nikkeliä, rautaa ja kuparia (Blomberg 1990).

Bitumiemulsion avulla bitumi saadaan kylmäkäsiteltävään muotoon. Bitumiemulsio valmistetaan saattamalla kuuma bitumi pienen pieniksi pisaroiksi veteen. Samanaikaisesti seokseen lisätään emulgaattoria syntyneen emulsion stabiloimiseksi. Emulgaattorimäärä on noin 0,2-3 % emulsion määrästä (Blomberg 1990).

Emulgaattori muodostuu pitkästä hiilivetyketjusta, joka päättyy kationiseen tai anioniseen funktionaaliseen ryhmään. Emulgaattori suuntautuu bitumipisaran pinnalla niin, että hiilivetyketju sitoutuu lujasti bitumiin ja ioninen osa on pisaran pinnalla (Shell Bitumen 1990). Näin bitumipisaroilla on samanlainen sähkövaraus ja ne hylkivät toisiaan (Kuva 4.1). Suomessa käytetään yleisesti kationisia emulgaattoreita, kuten di- tai polyamiineja ja kvaternäärisiä ammoniumsuoloja (Blomberg 1990).

Emulgaattorin lisäksi bitumiemulsioon lisätään tartuketta. Tartukkeet ovat pinta-aktiivisia aineita, jotka parantavat bitumisen sideaineen ja kiviainesten välistä tarttuvuutta. Tartukkeina käytetään rasvapohjaisia mono-, di- tai polyamiineja tai niiden seoksia. Myös emulgaattori, joka jää bitumiin veden haihtuessa, voi toimia tartukkeena (Blomberg 1990).



Kuva 4.1. Bitumipisaroiden pintavaraukset (mukailtu lähteestä Shell Bitumen 1990).

Bitumiemulsion murtuminen tapahtuu, kun bitumiemulsio joutuu kosketuksiin kiviaineksen kanssa. Negatiivisesti varautunut kiviaineksen pinta absorboi emulgaattori-ioneja liuoksesta heikentäen näin bitumipisaroiden pintavarausta. Lopulta saavutetaan piste, jossa pisaroiden pintavaraus on niin heikko, että tapahtuu nopea yhdistyminen, ja vapautunut bitumi kiinnittyy tiukasti kiviaineksen pintaan (Shell Bitumen 1990).

Bitumit sisältävät pieniä pitoisuuksia polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä. Kolmen eri bitumin PAH-pitoisuudet on esitetty taulukossa 4.1. PAH-yhdisteiden liukenemista ja terveysvaikutuksia käsitellään kappaleissa 4.1.2 ja 4.1.8.

Taulukko 4.1. PAH-pitoisuudet kolmessa eri bitumissa^a (Brandt ja de Groot 2001).

Bitumitunnus ^b PAH	A (mg/kg)	E (mg/kg)	G (mg/kg)
Etyleeninaftaleeni	0,2	0,7	bdl
Antraseeni	0,2	0,2	0,1
Bentso(a)antraseeni	0,7	0,2	bdl
Bentso(b)fluoranteeni	1,0	0,7	0,4
Bentso(k)fluoranteeni	0,4	0,3	bdl
Bentso(ghi)peryleeni	2,0	2,0	0,8
Indaani(1,2,3-cd)-pyreeni	0,5	0,2	bdl
Bentso(a)pyreeni	0,7	0,5	bdl
Kryseeni	2,4	1,0	0,5
Dibentso(a,h)antraseeni	0,5	0,3	bdl
Fluoranteeni	0,9	0,8	0,3
Fluoreeni	0,3	0,4	0,4
Naftaleeni	2,7	3,0	2,5
Fenantreeni	1,8	2,0	1,1
Pyreeni	0,9	1,0	0,3

^abdl: alle määrittäysrajan

^bKatso taulukosta 4.2.

Taulukko 4.2. Testatut bituminäytteet (Brandt ja de Groot 2001).

Tunnus	Kuvaus
A	Lähi-Idän raakaöljystä tehty perinteinen tislattu bitumi
B	Raskaasta venezuelalaisesta raakaöljystä tehty perinteinen tislattu bitumi
C	Raskaasta venezuelalaisesta raakaöljystä tehty perinteinen tislattu bitumi
D	Lähi-Idän raakaöljystä saatu tyhjötislauksen pohjatuote
E	D-jalostamon tyhjötislattu lämpökrakkaus pohja
F	D-jalostamon perinteinen puhallettu teollisuusbitumi
G	Lähi-Idän raakaöljystä tehty perinteinen puhallettu teollisuusbitumi
H	Lähi-Idän raakaöljystä tehty puhallettu teollisuusbitumi
I	Multiphalte bitumen (Shellin tuotemerkki)

4.1.2 Kulkeutuminen ympäristössä

Bitumiemulsio voi kulkeutua tieltä ympäristöön 1) emulsiona levitysvaiheessa tai 2) bitumina emulsion murtumisen jälkeen. Emulsiona kulkeutumista voi tapahtua, jos bitumiemulsiota pääsee vahingossa ojaveteen ennen murtumista. Ojista murtumaton emulsio voi kulkeutua vesistöihin. Soratien kulkuskerrokseen sitoutunut bitumi kulkeutuu lähinnä pölyn ja irtosoran mukana.

Bitumiemulsion höyrynpaine ja tiheys ovat suunnilleen samat kuin vedellä (Fortum 2001). Veteen jouduttuaan bitumiemulsio ei liukene, vaan kelluu veden pinnalla kalvona. Jos bitumiemulsiota joutuu vahingossa maaperään, se tunkeutuu 5-10 cm syvyyteen ja emulsion murruttua siitä syntyy asfaltin kaltaisen massa, joka voidaan kaivaa pois (Bergström ja Grebacken 1995).

Tarkasteltaessa bitumiemulsiolla käsiteltyä soratien kulkuskerrosta on havaittu, että bitumi sitoutuu lähinnä alle 2 mm rakeisiin, ja näin ollen bitumi

kulkeutunee tämän jakeen mukana. Jos kulutuskerros purkautuu, kulkeutuu bitumi kiviaineksen mukana pientareelle ja ojiin, ja pölyn mukana pidemmällekin (Anne Valkonen, Tampereen teknillinen yliopisto, henkilökohtainen tiedonanto).

Haitalliset aineet, kuten metallit, eivät liukene helposti bitumista. Bitumin alhaisen diffusiviteetin ja permeabiliteetin ansiosta sitä käytetään saastuneiden maiden kunnostuksessa estämään haitta-aineiden kulkeutuminen ympäristöön (Testa 1997).

Brandt ja de Groot (2001) tutkivat PAH-yhdisteiden liukenemista bitumista veteen staattisessa liukoisuustestissä. Lasiastiassa olevan bitumikerroksen annettiin olla kosketuksissa ionivaihdetun veden (pH 4) kanssa. Testissä neste-kiinteä suhde oli 4,5:1 ja vesiliuos vaihdettiin aina määräajoin (0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16 ja 36 vrk). Testissä tutkittiin 9 alkuperältään erilaista bitumia (Taulukko 4.2). Yleisesti ottaen vain vesiliukoisimpia, eli 4 tai vähemmän bentseenirengasta sisältäviä PAH-yhdisteitä löytyi vesinäytteistä yli 0,1 ng/l pitoisuuksia, ja naftaleenia liukeni selvästi eniten (Taulukko 4.3). Bitumin sisältämästä naftaleenista liukeni koko testin aikana 1,3 %, etyleeninäftaleenista ja fluoreenista alle 0,5 %, fenantreenista ja antraseenista alle 0,1 % ja raskaammista PAH-yhdisteistä alle 0,01 %. Bentso(b)fluoranteenin, bentso(k)fluoranteenin ja bentso(a)pyreenin pitoisuudet uuttovesinäytteissä alittivat selvästi talousveden laatuvaatimukset (10-100 ng/l, taulukko 3.2). Bentso(ghi)peryleeniä ja indaani-(1,2,3-cd)-pyreeniä ei havaittu lainkaan.

Taulukko 4.3. Staattisessa liukoisuustestissä saavutetut keskimääräiset kyllästyspitoisuudet 9 eri bitumille. Pitoisuudet on laskettu 9, 16, 36 ja 64 vrk jälkeen otetuista vesinäytteistä (Brandt ja de Groot 2001).

Vesinäytteiden keskimääräinen PAH-pitoisuus (ng/l) ^a										
Bitumitunnus ^b	A	B	C	D	E	F	G	H	I	Määrittys- raja
PAH-yhdiste										0,3
Naftaleeni	35	371	51	175	30	nv	120	0,9	168	0,3
Etyleeninaftaleeni	1,3	17	5	2,4	0,6	2,7	0	0,3	11	0,04
Fluoreeni	2,1	42	7	3,6	0,8	19,4	11	3,8	44	0,02
Fenantreeni	4,1	180	47	2,9	3,3	15,9	5	1,0	82	0,06
Antraseeni	0,1	12	5	0,5	0,5	6,1	0,3	0,1	28	0,07
Fluoranteeni	0,4	1,7	0,8	0,16	0,1	1,7	0,1	0,1	1	0,05
Pyreeni	0,4	3,9	1,4	0,47	0,5	4,3	0,3	0,1	4	0,04
Bentso(a)antraseeni	0,1	1,4	0,45	0,04	0,1	0,5	0,1	bdl	bdl	0,05
Kryseeni	0,3	5,3	0,83	0,13	bdl	0,5	0,1	bdl	bdl	0,06
Bentso(b)fluoranteeni	bdl	0,4	0,14	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,01
Bentso(k)fluoranteeni	bdl	0,2	0,14	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,02
Bentso(a)pyreeni	bdl	0,1	0,3	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,02
Dibentso(a,h)antraseeni	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,04
Bentso(ghi)peryleeni	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,02
Indaani(1,2,3-c,d)pyreeni	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,1
Koroneeni	0,03	0,05	0,09	0,04	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl	0,03
Yli 2-renkaiset PAH-yhdisteet yhteensä	8,8	263	68	10	5,9	51	17	5,4	172	

^anv: kelpaamaton arvo, bdl: alle määrittysrajan

^bKatso taulukosta 4.2.

Bitumi ei reagoi helposti muiden aineiden kanssa. Se on hyvin kestävä vesipohjaisia liuoksia, emäksiä, laimeita happoja, alkoholeja ja monia muita liuottimia vastaan. Sen sijaan öljypohjaiset liuottimet, bensiinit, dieselöljy sekä poltto- ja voiteluöljyt liuottavat tai ainakin vahingoittavat bitumia (Hazardous Substances Data Bank [online], Blomberg 1990).

4.1.3 Pysyvyys

Useat mikro-organismit voivat hajottaa bitumin yhdisteitä. Lapham et al. (1999) osoitti, että merisedimenttinäytteiden bakteerit voivat hajottaa bitumia, mutta arviolta vain 1-3 % bitumista hajosi 21-60 vuorokaudessa 20-30 °C lämpötilassa. Potter and Duval (2001) onnistuivat hajottamaan jopa 40 % bitumista 56 vuorokaudessa. Hajoamisolosuhteet oli optimoitu mahdollisimman tarkasti: 37 °C lämpötila, bitumi lasihelmien pinnalla ohuena kerroksena pinta-alan lisäämiseksi, jatkuva ravistelu, sopeutettu mikrobikanta ja kaikki ravinteet sisältävää kasvualustaa. Käytännössä bitumin hajoaminen Pohjoismaiden ympäristöolosuhteissa on niin hidasta, että sitä voidaan pitää merkityksettömänä.

Abioottisella hapettumisella voi olla tärkeä rooli bitumin hajoamisessa, sillä hapettuminen muuttaa hydrofobista (vettä hylkivää) orgaanista ainesta vesi-

liukoisemmaksi ja siten helpommin biohajoavaksi (Charrié-Duhaut et al. 2000).

4.1.4 Biokertyvyys

Bitumi on rasvaliukoinen, joten se voi sisältää mahdollisesti biokertyviä yhdisteitä. Kevyemmät PAH-yhdisteet, joita löytyi yli 10 ng/l pitoisuuksia liukoisuustestin suotovesinäytteistä (Brandt ja de Groot 2001), voivat biokertyä kohtalaisessa määrin kaloihin ja selkärangattomiin vesieläimiin (Hazardous Substances Data Bank [online]).

4.1.5 Myrkyllisyys ympäristölle

Nuolikoski (2002) tutki diplomityössään pilaantuneen maan bitumistabilointia. Bitumista ja puhtaasta maasta tehdystä kontrollikappaleesta liukeni 64-päiväisessä diffuusiotestissä (NEN 7345) vain pieniä PAH-pitoisuuksia (0-0,11 µg/l naftaleenia, asenafteenia, fluoreenia ja fenantreenia), ja uutteen eivät osoittautuneet myrkyllisiksi. Uutteen toksisuutta tutkittiin valobakteeritestillä (standardimenetelmä SFS-EN ISO 11348-3). Suurin valobakteeritestissä käytetty diffuusiotestin uutteen pitoisuus oli 50 %.

4.1.6 Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen

Bitumiemulsion murtumisen jälkeen bitumi kiinnittyy lujasti tien kiviainekseen. Bitumi on myös hyvin kestävä vesipohjaisia liuoksia vastaan, joten bitumin kulkeutuminen vesistöihin ei ole todennäköistä. Bitumista liukenevat PAH-pitoisuudet ovat myös alhaisia, kuten kappaleessa 4.1.2 todettiin. Jos bitumiemulsio vahingossa joutuu esimerkiksi ojaveteen ennen emulsion murtumista, emulsio voi kulkeutua veden mukana ja aiheuttaa haitallisia vaikutuksia.

4.1.7 Työturvallisuus- ja terveysvaikutukset

Bitumin karsinogeenisyydestä ihmisille ei ole riittävästi todisteita, mutta eläinkokeissa bitumeista uutetut aineet ovat osoittautuneet syöpää aiheuttaviksi (Hazardous Substances Data Bank [online]).

Työterveyslaitoksen tutkimuksessa 1993-1994 (Heikkilä et al. 1995) selvitettiin työtekijöiden altistumista bitumihuuruille tienpäällystys- ja vedeneristystöissä. Mittausten mukaan tienpäällystystyöntekijöiden altistuminen bitumihuuruille, haihtuville hiilivedyille ja muille epäpuhtauksille oli työmailla niin pientä, että vaikutukset terveyteen eivät ole kovin todennäköisiä. Bitumityöntekijät altistuvat bitumeille jossain määrin ihon kautta (esimerkiksi bentso(a)pyreeni voi imeytyä ihon kautta), etenkin kylmiä tuotteita käsitellessään,

jolloin työntekijät eivät varjele ihoaan palovammavaaran takia. Ihon suojaus kaikkia bitumituotteita käsiteltäessä on suositeltavaa. Bitumiroiskeet on myös vaikea poistaa iholta, koska bitumi ei ole vesiliukoista.

Bitumiemulsioriskeet ja ruiskutussumu ärsyttävät hengitysteitä, ihoa ja silmiä tuotteen alhaisen pH:n (3) takia. Emulgaattorina käytetyt talidiamiinit ja suolahappo ovat syövyttäviä, amiinit ovat myös mahdollisesti herkistäviä (Fortum 2001).

Koska bitumiemulsioissa vesi on jatkuvana faasina, bitumiemulsioilla ei ole leimahduspistettä eivätkä ne pala. Bitumiemulsiot ovatkin teknisiltä käyttöominaisuuksiltaan erittäin turvallisia (Bergström ja Grebacken 1995).

4.2 Kalsiumkloridi

4.2.1 Kemiallinen koostumus

Kalsiumkloridihuuteiden CaCl_2 -pitoisuus on 77-80 % ja liuoksen 32-40 % (Kemira Chemicals Oy 1999). Kalsiumkloridi voi sisältää myös pieniä määriä metalleja ja muita epäorgaanisia aineita. Taulukossa 4.4 on esitetty kanadalaisen valmistajan tuotteesta analysoidut pitoisuudet. Kalsiumkloridi ei sisällä PAH- tai VOC-yhdisteitä.

Taulukko 4.4. Metallien ja muiden epäorgaanisten aineiden pitoisuudet kanadalaisessa 35 % CaCl_2 -liuoksessa (CH2M Hill Engineering Ltd 1993).

Aine	Pitoisuus (mg/l) ^a
Alumiini	bdl
Arseeni	bdl
Barium	25,9
Beryllium	0,065
Boori	7,48
Elohopea	bdl
Hopea	bdl
Kadmium	0,034
Kalsium	133 000
Koboltti	0,105
Kromi	0,045
Kupari	0,18
Lyijy	bdl
Magnesium	21,35
Mangaani	0,065
Natrium	2667
Nikkeli	0,04
Rauta	1,49
Seleen	bdl
Sinkki	0,16
Strontium	30,9
Vanadiini	2,44

^abdl: alle määrittämissä

4.2.2 Kulkeutuminen ympäristössä

Kuten taulukosta 4.5 nähdään, kalsiumkloridi on hyvin vesiliukoinen, se ei haihdu, ja sen tiheys on hieman veden tiheyttä korkeampi.

Taulukko 4.5. Kalsiumkloridin vesiliukoisuus, höyrynpaine ja tiheys.

	Arvo	Lähde
Vesiliukoisuus	745 g/l (20 °C)	(CRC Handbook of Chemistry and Physics 1988)
Höyrynpaine	Häviävän pieni	(Kemira Chemicals Oy 1999)
Tiheys (10 ³ kg/m ³)	1,2 -1,4 (20-40 % liuos)	(Kemira Chemicals Oy 1999)

Kalsiumkloridin suotautuminen maaperään riippuu useista paikkakohtaisista tekijöistä, kuten tienpientareen kaltevuudesta, maaperästä, kasvillisuudesta, sateesta ja kuivatuksen eli sivuojen toimivuudesta (Järvinen 1995). Vähäliikenteisillä sorateilla pihat, puutarhat ja kasvimaat ovat usein lähellä tietä, joten aivan tien lähistöönkin kertyvällä suolapitoisuudella on merkitystä.

Kalsiumkloridi dissosioituu liuoksessa yhdeksi kalsiumioniksi ja kahdeksi kloridi-ioniksi molekyylä kohti. Positiivisesti varautuneet kalsium- ja magnesiumionit voivat sitoutua negatiivisesti varautuneisiin savipartikkeleihin kun taas negatiivisesti varautuneet kloridi-ionit ovat hyvin liikkuvia maaperässä ja kulkeutuvat helpommin pinta- ja pohjavesiin (Bodek et al. 1988, CH2M Hill Engineering Ltd 1993, Järvinen 1995).

Suomessa ollaan siirtymässä hiutalesuolauksesta liuossuolaukseen. Liuosmuodossa oleva kalsiumkloridi ei levitysvaiheessa pölyä, mutta saattaa roiskua ja valua pientareille.

4.2.3 Pysyvyys

Kalsiumkloridi on pysyvä ympäristössä. Epäorgaanisena yhdisteenä se ei hajoa (Hazardous Substances Data Bank [online]).

4.2.4 Biokertyvyys

Hazardous Substances Data Bankin mukaan kalsiumkloridi ei ole biokertyvä.

4.2.5 Myrkyllisyys ympäristölle

Taulukossa 4.6 on esitetty vesieliöillä tehtyjen toksisuustestien tuloksia. Mikään arvoista ei alita pitoisuutta 100 mg/l, joten taulukon 3.5 kriteerien perusteella kalsiumkloridia ei luokitella myrkylliseksi.

Taulukko 4.6. Kalsiumkloridin myrkyllisyys vesieliöille.

Testi	Laji	Arvo (mg/l)	Lähde
LC ₅₀ (96 h)	moskiittokala <i>Gambusia affinis</i>	13 400	(Kemira Chemicals Oy 1999)
LC ₅₀ (96 h)	isoaurinkoahven <i>Lepomis macrochirus</i>	10 650	(Kemira Chemicals Oy 1999)
LC ₅₀ (96 h)	kirjolohi <i>Oncorhynchus mykiss</i>	14 857	33% liuos (CH2M Hill Engineering Ltd 1993)
LC ₅₀ (96 h)	kirjolohi <i>Oncorhynchus mykiss</i>	6500	55,4 % liuos (Walterson 1995)
LC ₅₀ (96 h)	katka <i>Nitocra spinipes</i>	1600	(Kemira Chemicals Oy 1999)
LC ₅₀ (96 h)	vesikirppu <i>Daphnia</i>	649	(Kemira Chemicals Oy 1999)
LC ₅₀ (48 h)	vesikirppu <i>Daphnia magna</i>	6387	33% liuos (CH2M Hill Engineering Ltd 1993)
LC ₅₀ (24 h)	vesikirppu <i>Daphnia magna</i>	4300	55,4 % liuos (Walterson 1995)
LC ₅₀ (120 h)	levä <i>Nitzschia linearis</i>	3130	(Kemira Chemicals Oy 1999)

Price et al. (1990) tutkivat korkean kalsiumpitoisuuden vaikutusta kahden toksisuustestilajin, loistohammaskarpin (*Cyprinodon variegatus*) ja katkan (*Mysidopsis bahia*) solufysiologiaan. Lajien huomattiin reagoivan täysin vastakkaisesti kalsiumpitoisuuden nousuun. *C. variegatus* Na-K-ATPaasi-entsyymien (solujen Na⁺- ja K⁺- pitoisuuksia ylläpitävä proteiini) aktiivisuus kasvoi kalsiumkonsentraation kasvaessa kun taas *M. bahian* entsyymiaktiivisuus laski 12 h kokeessa konsentraatiosta 940 mg Ca/l alkaen. Tulosten perusteella eri lajien selviytymisessä kalsiumpitoisuuden noususta on suuria eroja.

Mažuran et al. (1999) tutkivat CaCl₂-pitoisuuksien vaikutusta vesikeuhkokotilon (*Planorbis corneus* L.) hedelmällisyyteen 6-viikkoisessa laboratorio-kokeessa. Kalsiumkloridipitoisuuden ollessa 1203-4813 mg/l hedelmällisyys väheni 53,9-84,4 %. Suurempi kloridipitoisuus (6016 mg/l) aiheutti korkeaa kuolleisuutta ja liikkumattomuutta jo muutaman päivän kuluessa, ja pienimmällä kokeillulla pitoisuudella (481 mg/l) ei ollut merkittävää vaikutusta.

Maanteiden talvisuolauksen takia natriumkloridin vaikutuksista kasvillisuuteen on tutkittu paljon. Kohonneen suolapitoisuuden aiheuttamia oireita ovat lehtien ja neulasten ruskistuminen, lehtien ja oksien kuihtuminen, juuriston pieneneminen ja pahimmillaan koko kasvin kuolema. Kasvien kasvu voi hidastua, vaikka mitään näkyviä vaurioita ei olisi havaittavissa (Dobson 1991). Suolauksen vaikutus kasvillisuuteen ulottuu n. 20 m päähän tiestä (Bergström ja Grebacken 1995, Hautala ja Kärenlampi 1994). Viiden metrin säteellä tiestä vauriot ovat pahimpia (Dobson 1991).

Savo-Karjalan tiepiirissä tutkittiin natriumkloridin käytön vähentämisen vaikutuksia tienvarren männyn neulasten suolapitoisuuksiin ja ulkoisiin oireisiin talvina 1992-93 ja 1993-94 (Hautala ja Kärenlampi 1994). Tiesuolan käytön vähentäminen alensi selvästi natriumin ja kloridin kertymistä neulasiin ja vähensi mäntyjen näkyviä oireita. Toisaalta myös vähennetty (0,7-0,8 t/km talvessa) suolan käyttö aiheutti natriumin ja kloridin kertymistä neulasiin siinä määrin, että pitoisuudet neulasissa olivat merkittävästi korkeammat tien lähi-

alueella kuin 20-30 m päässä tiestä. Suolaroiskeet näyttivät olevan tärkeämpi natriumkloridin kertymisreitti kuin kulkeutuminen juuriston kautta.

Suolan haitallisuus kasveille perustuu pääosin kahteen mekanismiin 1) osmoottiseen stressiin ja 2) ionien suoriin myrkyllisyysvaikutuksiin. Tavallisesti vesi liikkuu nopeasti maaperästä kasvien juurten solumembraanien läpi kasvisoluihin, koska solujen sisällä ionikonsentraatio on suurempi. Suolan vaikutuksesta maaperässä olevan veden ionikonsentraatio kasvaa ja kasvien vedenotto vaikeutuu. Jotkut kasvit pystyvät vastaamaan osmoottiseen stressiin lisäämällä epäorgaanisten aineiden konsentraatiota soluissa. Näin konsentraatioero solujen ja maaperän veden välillä pysyy vakiona. Osmoottisen potentiaalin ylläpito kuitenkin kuluttaa energiaa ja vähentää kasvua (Dobson 1991).

Kasvien lehtien tai neulasten kloridipitoisuus on tutkimusten mukaan suoraan verrannollinen kasveissa havaittuihin vaurioihin (Bogemans et al. 1989, Dobson 1991). Kloridi-ionin haitallisuus kasveille perustuu mahdollisesti sen aiheuttamiin muutoksiin kasvien fotosynteesissä, proteiini- ja nukleiinihapposynteesissä sekä kaasujen vaihdossa. Liian suuri kloridipitoisuus maassa estää myös kasveille tärkeiden ravinteiden saantia. Kun maaperän kloridipitoisuus on suuri, kasvit ottavat sitä maasta suhteellisesti suuremmalla nopeudella kuin muita anioneja. Tämän seurauksena nitraatin ja fosfaatin saanti vähenee (Dobson 1991).

Kalsiumkloridin ja natriumkloridin aiheuttamia vaurioita kasvillisuudelle on vertailtu useissa tutkimuksissa. Tulokset ovat olleet ristiriitaisia johtuen ilmeisesti siitä, että osassa tutkimuksia on verrattu samansuuruisia osmoottisia konsentraatioita, toisissa taas yhtä suuria kloridi-ionipitoisuuksia (Dobson 1991). CaCl_2 -liuos sisältää 1,33 kertaa enemmän kloridi-ioneja kuin yhtä suuren osmoottisen paineen aiheuttava NaCl -liuos. Bogemans et al. (1989) käsitelivät kuusia yhtä suuren kloridi-määrän sisältävillä NaCl ja CaCl_2 -liuksilla ja havaitsivat kalsiumkloridilla käsiteltyihin puihin kertyvät vähemmän kloridia ja vastaavasti myös neulasvaurioiden olevan pienempiä.

Tiesuolauksen haittoja voidaan vähentää valitsemalla teiden varsille paremmin kohonneesta kloridi-ionipitoisuudesta selviäviä lajeja. Yleisesti ottaen ruohokasveja pidetään puita kestävämpinä ja lehtipuut sietävät havupuita suurempia Cl -pitoisuuksia. Erot ovat kuitenkin lajikohtaisia (Dobson 1991).

Pikkulimaskaa (*Lemna minor* L.) on käytetty tutkittaessa kalsiumkloridin myrkyllisyyttä makean veden kasveille. Tkalec et al. (1998) osoittivat, että 14 päivän altistuksen aikana CaCl_2 -pitoisuudet 2406-7219 mg/l stimuloivat pikkulimaskan kasvua, mutta pitoisuus 9626 mg/l esti kasvun. Vujević et al. (2000) saivat samantapaisia tuloksia käyttäen sekä teknistä että analyyttistä

laatua olevia kalsiumkloridiliuoksia. Korkeimman kalsiumkloridipitoisuuden aiheuttaman kasvun estymisen epäiltiin johtuvan osmoottisesta stressistä.

4.2.6 Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen

Kalsiumkloridi ei biohajoa eikä sisällä fosforia tai typpeä, joten sillä ei ole vaikutusta vesistöjen hapen kulutukseen tai rehevöitymiseen. Kalsiumionit saattavat lisätä veden kovuutta. Lisäksi suolan lisääntyminen järvissä ja suolaisen veden vajoaminen raskaampana järven pohjalle saattaisi teoriassa vaikeuttaa pienten järvien täyskiertoa keväisin ja syksyisin (Järvinen 1995). Suurin huolenaihe kalsiumkloridin käytössä on kuitenkin sen vaikutus pohjaveteen.

Teiden talvisuolauksessa käytetyn natriumkloridin on havaittu lisäävän pohjavesien kloridipitoisuutta. Suomen tiepiirien selvityksissä 1991 ja 1992 tarkastelluista 517 pohjavesialueesta 145:stä löytyi vähintään 25 mg/l kloridipitoisuuksia. Tiesuolauksella arvioitiin olevan osuutta kohonneeseen pitoisuuteen 98 pohjavesialueella, joista 32:lla tiesuolauksen pääteltiin olevan ainoa merkittävä tekijä (Yli-Kuivila et al. 1993). Vuonna 1997 valmistuneessa pohjavesialueiden kartoitusprojektissa tutkituista noin 600 vedenottoalueesta kloridipitoisuustaso ylitti 25 mg/l 131 alueella. Näistä yli puolella sijaitti suolattavan tien lisäksi myös joku muu kloridipitoisuuteen vaikuttava tekijä (Gustafsson 2000). Suomen pehmeissä pohjavesissä kloridipitoisuuden nousu ja siitä johtuva veden syövyttävyyden lisääntyminen voivat johtaa korroosiohaittoihin jopa 10 mg/l kloridipitoisuuksissa (Hellstén ja Nystén 2001).

Pölynsidonnassa käytetyt suolamäärät (0,5-2,5 t/km liikennemäärästä ja tien leveydestä riippuen) ovat kuitenkin talvisuolausta (pääteillä 3-20 t/km) pienempiä (Yli-Kuivila et al. 1993). Toisaalta pölynsidontaa käytetään erityisesti haja-asutusalueen pikkuteillä, jossa talousveden hankintaan käytetyt kaivot voivat sijaita varsin lähellä teitä. Suurimmassa vaarassa ovat juuri lähellä tietä sijaitsevat vedenottamot. Kloridin kulkeutuessa virtaavan pohjaveden mukana yhä kauemmaksi tiestä sen pitoisuus samalla laimenee (Hänninen et al. 1994).

Liikenteen päästöt ovat nostaneet raskasmetallipitoisuuksia teiden ympäristössä. Kalsiumionit voivat korvata metalli-ioneja maaperän kationinvaihtoreaktioissa ja lisätä näin metallien liikkuvuutta ja kulkeutumista pohja- ja pintavesiin (Amrhein et al. 1992). Tämä mekanismi saattaa lisätä erityisesti kadmiumin liikkuvuutta, sillä tutkimuksen mukaan noin 20% maaperän kadmiumista on uutettavissa 1-molaarisella magnesiumkloridilla (Harrison et al. 1981). Myös kloridi-ioni voi lisätä metallien liikkuvuutta, sillä raskasmetallien liukoisuus lisääntyy kun ne muodostavat komplekseja kloridi-ionin kanssa (Bodek et al. 1988).

Hellstén et al. (2002) tutkivat natriumkloridin (NaCl) ja kalsiummagnesiumasetaatin (CMA) vaikutuksia tienvarren metallipitoiseen maaperään. Lisättäessä NaCl-liuosta, jonka pitoisuus oli 1 g/l, maaperänäytteestä irtosi 6-7 kertaa enemmän mangaania, kadmiumia, nikkeliä ja bariumia kuin käytettäessä puhdasta vesijohtovettä. CMA irrotti yleisesti ottaen NaCl:a vähemmän metalleja lukuun ottamatta kuparia ja molybdeenia. Kaikki metallipitoisuudet alittivat kuitenkin talousveden raja-arvot lukuun ottamatta mangaania, jonka pitoisuus ylittyi myös kolonnissa, johon syötettiin pelkkää vesijohtovettä.

4.2.7 Työturvallisuus ja terveysvaikutukset

Kalsiumkloridin välitön myrkyllisyys rotalle (LD₅₀, suun kautta) on 1000 mg/kg (Hazardous Substances Data Bank [online]). Taulukon 3.6 perusteella kalsiumkloridi luokitellaan haitalliseksi.

Kalsiumkloridi aiheuttaa silmien, nenän ja kurkun ärsytystä. Kalsiumkloridipöly iholla aiheuttaa lievää ärsytystä; vahvat liuokset aiheuttavat selvästi havaittavaa ärsytystä (Hazardous Substances Data Bank [online], Kemira Chemicals Oy 1999).

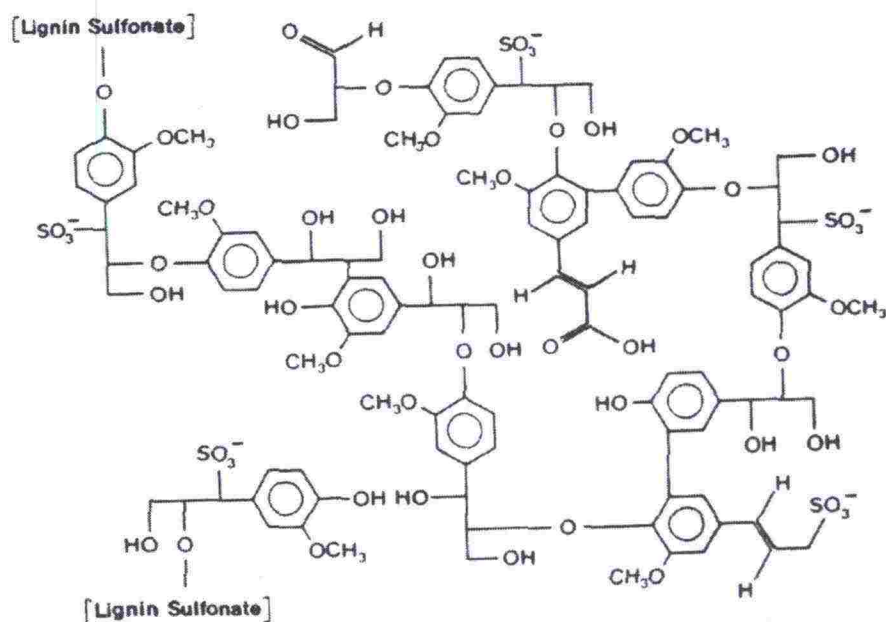
Kalsiumkloridi reagoi voimakkaan eksotermisesti veden kanssa (Hazardous Substances Data Bank [online], Han 1992).

4.3 Lignosulfonaatti

4.3.1 Kemiallinen koostumus

Lignosulfonaatteja muodostuu selluloosan valmistuksen sulfiittiprosessissa. Prosessissa puiden sidosaine ligniini muuttuu vesiliukoiseksi ja erottuu näin selluloosakuiduista. Sulfiittilipeäliemi sisältää lignosulfonaattien lisäksi myös puussa esiintyviä yksinkertaisia sokereita. Sulfiittilipeäliemi haihdutetaan kuiva-ainepitoisuudeltaan 50-60-prosenttiseksi; näin saadaan poistettua haihtuvia ainesosia, kuten etikkahappoa ja rikkidioksidia, ja tuotteen myrkyllisyys vähenee (Adams 1988). Pölynsidontaan käytetyt tuotteet voivat olla lignosulfonaattien natrium-, kalsium- tai ammoniumsuoloja riippuen sellun keitossa käytetyistä kemikaaleista (Adams 1988, Brauns ja Brauns 1960).

Lignosulfonaatit ovat polymeerejä, joiden molekyylipaino vaihtelee useasta sadasta sataantuhanteen (Stapanian ja Shea 1986). Ligniinin kemiallista koostumusta ei tunneta tarkasti, mutta tutkimusten mukaan molekyyli koostuu pääosin fenyylipropaaniryksiköistä (Brauns 1960, Stapanian & Shea 1986). Lignosulfonaatin fenyylipropaanirakenne on esitetty kuvassa 4.2.



Kuva 4.2. Lignosulfonaatin fenyylipropanirakenne (Stapanian ja Shea 1986).

Havupuusta valmistettujen lignosulfonaattien sokerit ovat pääasiassa 6-hiilisiä heksooseja -mannoosi, glukoosi ja galaktoosi. Lehtipuista valmistetut lignosulfonaatit sisältävät lähinnä pentooseja (5-hiiliatomia sisältäviä sokereita) -ksyloosia ja arabinoosia (Adams 1988).

Lignosulfonaattituotteet koostuvat siis pääasiassa lignosulfonaateista, hiilihydraateista ja epäorgaanisista suoloista. Selluloosan valmistusprosessista riippuen lignosulfonaattikationi voi olla natrium, magnesium, kalsium tai ammonium. Lignosulfonaattituotteet sisältävät aina pieniä määriä puusta peräisin olevia epäorgaanisia aineita (katso esimerkkejä taulukosta 4.7). Lignosulfonaattituotteiden kloridipitoisuus on yleensä hyvin pieni (CH2M Hill Engineering Ltd 1993, LignoTech Finland Oy, Roadbind America Inc, Walter-son 1995).

Waltersonin (1995) mukaan analysoidusta kalsiumlignosulfonaatista (Lignosol AP-35, Daishowa Chemicals) ei löytynyt PAH-yhdisteitä, fenoleja eikä dioksiini- ja furaaniyhdisteitä. Kanadalaisesta lignosulfonaattituotteesta (Tembind, Temfibre Inc.) löytyi hyvin pieniä määriä dioksiineja (CH2M Hill Engineering Ltd 1993). Dioksiineja ja furaaneja ei kuitenkaan muodostu selluloosan valmistuksen sulfiittiprosessissa, eikä näiden haitta-aineiden siis pitäisi olla ongelma, jos sulfiittiliemi ei liikaannu valkaisimon nesteillä.

Taulukko 4.7. Metallien ja muiden epäorgaanisten aineiden pitoisuuksia muutamissa lignosulfonaattituotteissa (CH2M Hill Engineering Ltd 1993, Walterson 1995).

Aine	Pitoisuus (mg/l) 25 % ammoniumligno- sulfonaattituotteessa (Tembind)	Pitoisuus (mg/l) 42,5 % kalsiumligno- sulfonaattituotteessa (Lignosol AP-35)	Pitoisuus (mg/l) 50 % kalsiumligno- sulfonaattituotteessa (Dustex 50 F)
Alumiini	3,82	-	-
Arseeni	bdl	bdl	0,02
Barium	0,365	-	-
Beryllium	bdl	-	-
Boori	0,465	-	2,5
Elohopea	bdl	bdl	bdl
Hopea	bdl	-	-
Kadmium	0,034	bdl	bdl
Kalsium	156,5	-	-
Koboltti	bdl	-	-
Kromi	0,085	bdl	2,5
Kupari	0,305	bdl	1,25
Lyijy	bdl	bdl	2,5
Magnesium	31,35	250	625
Mangaani	14,7	100	160
Natrium	bdl	800	6250
Nikkeli	0,21	-	0,6
Rauta	5,61	120	94
Seleen	0,02	bdl	0,01
Sinkki	1,2	7	12
Strontium	0,695	-	-
Vanadiini	bdl	-	-

- : Ei analysoitu, bdl: alle määrittäysrajan

4.3.2 Kulkeutuminen ympäristössä

Kuten taulukosta 4.8 nähdään, lignosulfonaatit ovat hyvin vesiliukoisia ja kulkeutuvat maaperässä lähinnä veden mukana (CH2M Hill Engineering Ltd 1993).

Taulukko 4.8. Lignosulfonaattien vesiliukoisuus, höyrynpaine ja tiheys.

	Arvo	Lähde
Vesiliukoisuus	> 1,000 g/l	(Bergström ja Grebacken 1995)
Höyrynpaine	Sama kuin veden	(Roadbind America Inc)
Tiheys (10 ³ kg/m ³)	1,05-1,26	(LignoTech Finland Oy, Roadbind America Inc)

Kanadalaisessa tutkimuksessa käsiteltiin kolmea eri materiaalia (murskattu sora, karkea hiekka, mullan ja kompostimullan sekoitus) pölynsidontaan tarkoitetulla 42,5-prosenttisella kalsiumlignosulfonaattiliuoksella. Lignosulfonaatin (150 ml/l maata) annettiin kuivua vuorokausi ja sitten ionivaihdettua vettä lisättiin L/S-suhteessa 10. Valumakokeessa kalsium ja tanniini/ligniini valui- vat runsaasti kaikista kokeiluista päällysteistä (Daneault 1992, kuten viitattu raportissa Walterson 1995).

4.3.3 Pysyvyys

Lignosulfonaattituotteiden BOD₇/COD suhde on noin 0,18-0,21 (Bergström ja Grebacken 1995, LignoTech Finland Oy), joten niitä ei luokitella helposti biohajoaviksi.

Lignosulfonaatti on heikommin biohajoavaa kuin ligniini (Hernandez-Pérez et al. 1999). Luonnossa valkolahottajasienet ovat ligniinin tehokkaimpia hajottajia (Mäkelä et al. 2002). Myös jotkut rihmamaiset bakteerit pystyvät hajottamaan ligniiniä. Laboratoriokokeessa *Streptomyces viridosporus*, lignoselluloosaa hajottava bakteeri, hajotti 21 % lignosulfonaatista 21 päivässä, kun glyserolia käytettiin täydentävänä hiilen lähteenä. Lignosulfonaatin epäiltiin estävän bakteerien biomassan kasvua (Hernandez-Pérez et al. 1999).

Lignosulfonaattien hajoamista ilmastetussa, huoneenlämpöisessä jokivedessä tutkittiin 33 vuorokauden pituisessa kokeessa. Säännöllisin väliajoin otetuista näytteistä mitattiin kemiallinen hapen kulutus. Noin 28 % pölynsidontaan tarkoitettua tuotteen hajosi 5 vuorokaudessa ja 43 % 33 vuorokaudessa. Tämä vastaa suunnilleen tuotteen hiilihydraattipitoisuutta ja osoittaa, että puhdas ligniini on vaikeasti hajoavaa. Jäljelle jäävä 54 % värjää luonnon humuksen ja humushappojen tapaan vesistöjä (Adams 1988).

Laboratoriokokeessa 1-prosenttisesta lignosulfonaattiliuoksesta hajosi valokemiallisesti (ultraviolettivalo) 48 tunnissa noin 15 % (Daneault 1992, kuten viitattu raportissa Walterson 1995).

4.3.4 Biokertyvyys

Lignosulfonaattihapon suolat on luokiteltu biokertymättömiksi (Walterson 1995).

4.3.5 Myrkyllisyys ympäristölle

Taulukossa 4.9 on esitetty joitakin lignosulfonaattien toksisuustestituloksia.

Taulukko 4.9. Lignosulfonaattien myrkyllisyys vesieliölle.

Testi	Laji	Arvo	Lähde
LC ₅₀ (OECD 203)	Kala	> 100 mg kiintoainetta/l	(Bergström ja Grebacken 1995)
LC ₅₀ (96 h)	Kirjolohi <i>Oncorhynchus mykiss</i>	7700 mg/l	Lignosol AP-35, 42,5 % kalsiumligno-sulfonaatti (Daneault 1992 kuten viitattu raportissa Walterson 1995)
LC ₅₀ (48 h)	kirjolohi <i>Oncorhynchus mykiss</i>	7300 mg/l	Roald 1977 (Hazardous Substances Data Bank [online])
LC ₅₀ (96 h)	Kirjolohi <i>Oncorhynchus mykiss</i>	657 mg/l	Tembind, 25 % ammoniumlignosulfonaatti (CH2M Hill Engineering Ltd 1993)
EC ₅₀ (96 h)	Kirjolohi <i>Oncorhynchus mykiss</i>	644 mg/l	Tembind, 25 % ammoniumlignosulfonaatti (CH2M Hill Engineering Ltd 1993)
NOEC (96 h)	miljoonakala <i>Poecilia reticulata</i>	≥ 2400 mg/l	Dustex 50F, 50 % kalsiumlignosulfonaatti (BMG Engineering Ltd 1997)
LC ₅₀ (48 h)	Vesikirppu <i>Daphnia magna</i>	3536 mg/l	Tembind, 25 % ammoniumlignosulfonaatti (CH2M Hill Engineering Ltd 1993)
LC ₅₀ (24 h)	vesikirppu <i>Daphnia magna</i>	8100 mg/l	Lignosol AP-35, 42,5 % kalsiumligno-sulfonaatti (Daneault 1992 kuten viitattu raportissa Walterson 1995)
NOEC (48 h)	vesikirppu <i>Daphnia magna</i>	≥ 800 mg/l	Dustex 50F, 50 % kalsiumlignosulfonaatti (BMG Engineering Ltd 1997)
EC ₅₀ (192 h)	viherlevä <i>Scenedes-mus capricornutum</i>	84 mg/l	Lignosol AP-35, 42,5 % kalsiumligno-sulfonaatti (Daneault 1992 kuten viitattu raportissa Walterson 1995)
EC ₅₀ (24-72 h, kasvun estyminen)	viherlevä <i>Scenedes-mus subspicatus</i>	604 mg/l	Dustex 50F, 50 % kalsiumlignosulfonaatti (BMG Engineering Ltd 1997)
NOEC (16 h, solujen lisääntyminen)	bakteeri <i>Pseudomonas putida</i>	≥ 3200 mg/l	Dustex 50F, 50 % kalsiumlignosulfonaatti (BMG Engineering Ltd 1997)
Microtox (5 min)	bakteeri <i>Photobacterium phosphoreum</i>	1600 mg/l	Lignosol AP-35, 42,5 % kalsiumligno-sulfonaatti (Daneault 1992 kuten viitattu raportissa Walterson 1995)

Kymmenen vuorokauden biokemiallisen hajoamisen jälkeen kalsiumlignosulfonaatin (Lignosol AP-35, 42,5 % liuos) myrkyllinen vaikutus oli Microtox-testin mukaan täysin päättynyt (Daneault 1992, kuten viitattu raportissa Walterson 1995).

Lignosulfonaatteja on käytetty vuosia eläinrehun pelletoinnissa. Adamsin (1988) mukaan mitään kroonisia myrkyllisyysvaikutuksia ei ole raportoitu.

Stapanian ja Shea (1986) käsitelivät 50-prosenttisella kalsiumlignosulfonaattiliuoksella (Lignosite) maaperää, jossa kasvoi nuoria Douglas-kuusia. Liuosta ruiskutettiin 7,5; 15 tai 22,5 l/m² muun kasvillisuuden päälle välttämättä Douglas-kuusiin. Kolmentoista viikon aikana tehtyjen havaintojen perusteella lignosulfonaatilla ei ollut vaikutusta puiden kasvuun, ja ruohokasvien biomassan tuotto väheni merkittävästi vain kahta suurinta annosta

käytettäessä. Suoraan kasvien lehdille ruiskutetun lignosulfonaatin haitallinen vaikutus johtui mahdollisesti lehtien ilmarakojen tukkeutumisesta ja haihdunnan estymisestä.

Seitsemän vuorokautta kestäneissä krassin ja jyvien idätyskokeissa 42,5-prosenttisen lignosulfonaattiliuoksen (Lignosol AP-35) myrkyllisyys oli hyvin alhainen. Keskimääräinen LC_{50} -arvo (192 h) jyville oli noin 400 000 mg/l ja krassille 12 500 mg/l (Daneault 1992, kuten lainattu raportissa Walterson 1995).

4.3.6 Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen

Lignosulfonaateilla on korkea biologinen ja kemiallinen hapenkulutus. Valmistajien ilmoittamat BOD_7 arvot vaihtelevat välillä 50-250 g O_2 /kg kuiva-ainetta ja COD-arvot välillä 1200-1400 g O_2 /kg kuiva-ainetta (Bergström ja Grebacken 1995, LignoTech Finland Oy). Lignosulfonaatit voivat siten vähentää liuenneen hapen määrää, jos ne kulkeutuvat vesistöihin tai pohjaveeteen. Tutkittujen lignosulfonaattituotteiden fosfori- ja typpipitoisuudet ovat melko alhaisia (CH2M Hill Engineering Ltd 1993, Walterson 1995). Ammoniumlignosulfonaatin ammoniumtyppipitoisuus on luonnollisesti korkeampi kuin Pohjoismaissa pääasiassa käytettyjen kalsium- tai natriumlignosulfonaatin. Esimerkiksi Tembind-ammoniumlignosulfonaatin ammoniumtyppipitoisuus on 1150 mg/l (CH2M Hill Engineering Ltd 1993).

Lignosulfonaatit voivat aiheuttaa vesistöihin joutuessaan veden värjäytymistä, vaahtoamista ja tunkkaista hajua (Bergström ja Grebacken 1995, CH2M Hill Engineering Ltd 1993).

4.3.7 Työturvallisuus ja terveysvaikutukset

Lignosulfonaattien välittömästä myrkyllisyydestä löytyi seuraavia tietoja:

ALD (rotta) > 8000 mg/kg (LignoTech Finland Oy)

LD_{50} (rotta, suun kautta) > 5000 mg/kg (Adams 1988)

LD_{50} (rotta, suun kautta) > 2000 mg kuiva-ainetta/kg (Bergström ja Grebacken 1995)

Arvojen perusteella lignosulfonaatteja ei luokitella myrkylliseksi eikä haitalliseksi.

Pitkäaikainen lignosulfonaattialtistus voi aiheuttaa lievää ihon ärtymistä herkkäihoisille henkilöille (Roadbind America Inc).

4.4 Ksylitoliliemi

4.4.1 Kemiallinen koostumus

Ksylitoliliemi on uusi potentiaalinen pölynsidonta-aine, jonka soveltuvuutta pölynsidontaan ja kulutuskerroksen kestävyyttä lisääväksi materiaaliksi on tutkittu kolmella koetieosuudella (Vallius 1999). Ksylitoliliemi on ksylitolin valmistuksen sivutuote. Ksylitoli on makeutusaine, jota valmistetaan koivun hemiselluloosasta ja ksylitoliliemi on valmistusprosessissa ylijäävä jäännösliemi. Ksylitolin lisäksi ksylitoliliemi sisältää pieniä määriä sorbitolia ja mannitolia. Epäorgaanisten yhdisteiden pitoisuudet ksylitoliliemessä ovat alhaisia (taulukko 4.10). Ksylitoliliemen kiintoainepitoisuus on noin 70 %.

Taulukko 4.10. Joidenkin epäorgaanisten aineiden pitoisuudet ksylitoliliemessä (Vallius 1999).

Aine	Pitoisuus (g/kg)
Fosfori	0,006
Kalium	0,1
Kalsium	0,3
Kloridi	0,008
Natrium	1,3
Rikki	0,7

4.4.2 Kulkeutuminen ympäristössä

Koska ksylitoliliemen ainesosat ovat hyvin vesiliukoisia, ksylitoliliemi on hyvin liikkuva maaperässä. Mannitolin ja sorbitolin Henryn lain vakiot ja höyrynpaineet ovat hyvin pienet, joten haihtuminen ei ole merkittävä kulkeutumistapa. Ksylitoliliemen tiheys on noin 1270 kg/m³.

4.4.3 Pysyvyys

Ksylitoliliemen BOD₇/COD_{Cr}-suhde on noin 0,7 (analysoitu Viatek Oy:ssä), joten se luokitellaan helposti biohajoavaksi. Tämä ei ole yllättävää, koska ksylitoli, sorbitoli ja mannitoli ovat yksinkertaisia sokerialkoholeja, joiden pitäisi hajota helposti ympäristössä.

Sorbitolin ja mannitolin ei odoteta hydrolysoituvan ympäristössä, koska niissä ei ole hydrolysoituvia funktionaalisia ryhmiä. Ne eivät myöskään hajoa valokemiallisesti, koska ne eivät absorboi valoa normaalin UV-spektrin alueella (Hazardous Substances Data Bank [online]).

4.4.4 Biokertyvyys

Mannitolin ja sorbitolin arvioitu biologinen kertyvyystekijä on 1, joten ne eivät todennäköisesti kerry vesieliöihin (Hazardous Substances Data Bank [online]).

4.4.5 Myrkyllisyys ympäristölle

Elintarviketeollisuuden sivutuotteena ksylitoliliemellä on hyvin alhainen toksisuus. Esimerkiksi mannitolin LD₅₀-arvo rotalle on 13500 mg/kg ja sorbitolin LD₅₀-arvo hiirelle on 17800 mg/kg (Hazardous Substances Data Bank [online]).

4.4.6 Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen

Ksylitoliliemen BOD₇-arvo on hyvin korkea, 520 g O₂/kg (Viatek Oy:n analysoima). Jos ksylitoliliemi kulkeutuu vesistöihin, se voi edistää rehevöitymistä ja happikatoa. Vaikutus voi olla huomattava, jos vesistö sijaitsee tien läheisyydessä ja heti ksylitoliliemen levityksen jälkeen sataa rankasti. Toisaalta ksylitoliliemi on helposti biohajoava ja jos se hajoaa tiellä tai sen välittömässä läheisyydessä, se ei uhkaa vesistöjä. Ksylitoliliemen nopea hajoaminen tiellä ja ojissa saattaa kuitenkin aiheuttaa hajuhaittoja. Ksylitoliliemen fosfori- ja typpipitoisuudet ovat pienet (taulukko 4.10).

Ksylitoliliemen vaikutusta pinta- ja pohjaveden laatuun tutkittiin koetieosuuksilla ottamalla vesinäytteitä kaivoista sekä 7 tarkoitusta varten asennetusta pohjavesiputkesta. Kaikki kaivot ja pohjavesiputket sijaitsivat aivan tien reunassa. Vesinäytteistä analysoitiin mm. biologinen hapenkulutus (BOD₇), kemiallinen hapenkulutus (COD_{Mn}) ja orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC). Vesinäytteissä oli havaittavissa lievää orgaanisen aineen pitoisuuden nousua ksylitoliliemen käytön jälkeen. Talousveden laatusuosituksen mukaan COD_{Mn}-arvon ei tulisi olla yli 5 mg/l. Tämä arvo ylittyi joissakin mittauspisteissä hiukan ja korkein mitattu arvo oli 27 mg/l. Mittaustulosten perusteella ei voi kuitenkaan tehdä kovin pitkälle meneviä johtopäätöksiä veden laadusta, koska vesinäytteitä otettiin vain kahdesti kesän aikana. Ksylitoliliemen hajoamisesta ja kulkeutumisesta tieolosuhteissa tarvittaisiinkin lisätutkimuksia.

4.4.7 Työturvallisuus ja terveysvaikutukset

Koska ksylitoliliemi koostuu pääasiassa ruoan lisäaineista, se ei todennäköisesti aiheuta mitään erityisiä työturvallisuushaittoja työntekijöille.

4.5 Yhteenveto tutkittujen pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksista

Tässä kappaleessa on lyhyt yhteenveto läpikäydystä kirjallisuudesta löytyneistä tiedoista bitumiemulsion, kalsiumkloridin, lignosulfonaatin ja ksylitoliliemen ominaisuuksista ja ympäristövaikutuksista.

4.5.1 Kemiallinen koostumus

Bitumiemulsio sisältää pieniä pitoisuuksia PAH-yhdisteitä. Analysoiduissa bitumeissa vain kryseenin ja naftaleenin pitoisuudet ylittivät 0,4-2 mg/kg verran SAMASE-projektin maaperän ohjearvot. Staattisessa liukoisuustestissä veteen lienneet pitoisuudet alittivat selvästi talousveden laatuvaatimukset, joten bitumiemulsion PAH-yhdisteet eivät todennäköisesti aiheuta haittoja ympäristössä.

Analysoitujen pölynsidonta-aineiden metallipitoisuudet olivat pieniä. Eri tuotteiden haitta-ainepitoisuudet voivat kuitenkin vaihdella, joten jokaisen pölynsidonta-aineen pitoisuudet tulisi selvittää ennen käyttöä.

4.5.2 Kulkeutuminen ympäristössä

Kalsiumkloridi, lignosulfonaatti ja ksylitoliliemi kulkeutuvat helposti veden mukana. Bitumiemulsio voi kulkeutua veden mukana vain, jos se joutuu esimerkiksi ojaveteen ennen murtumistaan. Bitumi sinänsä on hyvin kestävä vesipohjaisia liuottimia vastaan. Bitumiemulsion murruttua bitumi sitoutuu tien kiviainekseen, lähinnä alle 2 mm rakeisiin, ja kulkeutuu irtosoran ja pölyn mukana.

4.5.3 Pysyvyys

Epäorgaanisena yhdisteenä kalsiumkloridi ei hajoa, ja aiheuttaa siten pitkäaikaisen vaikutuksen ympäristössä. Bitumiemulsio voi hajota hitaasti optimiolosuhteissa, mutta Pohjoismaiden ympäristöolosuhteissa hajoaminen on merkityksettömän pientä. Bitumin pysyvyys on kuitenkin ongelma vain, jos bitumiemulsio joutuu vahingossa veteen ennen murtumistaan. Lignosulfonaattituotteet ovat melko biohajoavia. Hiilihydraattiosa hajoaa nopeasti mutta lignosulfonaatti on vaikeammin hajoavaa. Ksylitoliliemi koostuu lähinnä yksinkertaisista sokerialkoholeista, joten se on helposti biohajoavaa.

4.5.4 Biokertyvyys

Kalsiumkloridi, lignosulfonaatti ja ksylitoliliemi eivät ole biokertyviä. Jotkut PAH-yhdisteet voivat biokertyä kohtalaisessa määrin, mutta niiden pitoisuudet bitumissa olivat pieniä.

4.5.5 Myrkyllisyys ympäristölle

Käytettävissä olevissa toksisuustestituloksissa oli huomattavaa vaihtelua, ja useimmissa tapauksissa testiolosuhteista ei ollut mitään kuvausta. Kerättyjä toksisuustietoja voidaan kuitenkin käyttää arvioitaessa toksisuuden suuruusluokkaa.

Bitumi on hyvin kestävä vesipohjaisia liuottimia vastaan ja sillä on vastavasti myös pieni diffusiviteetti ja permeabiliteetti, joten siinä mahdollisesti olevat haitta-aineet eivät ole biosaatavassa muodossa. Bitumi ei osoittautunut myrkylliseksi bakteereille 64-päiväisessä diffuusiotestissä.

Kalsiumkloridin toksisuudesta oli saatavilla eniten tietoa. Kalsiumkloridin myrkyllisyys vesieliöille on alhainen. Kalsiumkloridi voi olla vahingollista tienvarren kasvillisuudelle. Korkeat CaCl_2 -pitoisuudet voivat aiheuttaa osmoottista stressiä ja kloridin kertymistä lehtiin ja neulasiin.

Lignosulfonaatin myrkyllisyys vesieliöille on alhainen. Testattujen ammoniumlignosulfonaattituotteiden toksisuus näytti olevan tutkittuja kalsiumlignosulfonaattituotteita suurempi. Idätyskokeiden mukaan kalsiumlignosulfonaatin toksisuus kasveille on hyvin pieni.

Ksylitoliliemi on elintarviketeollisuuden sivutuote, joten sen myrkyllisyys on hyvin alhainen.

4.5.6 Vaikutukset vesistöihin ja pohjaveteen

Bitumi ei todennäköisesti kulkeudu vesistöihin tai pohjaveteen, jos se ei vahingossa joudu esimerkiksi ojaveteen ennen emulsion murtumista.

Kloridi-ioni liikkuu helposti veden mukana maaperässä, ja kalsiumkloridin käyttö voi siten johtaa kohonneisiin kloridipitoisuuksiin pohjavedessä. Asia on ollut paljon esillä, koska maanteiden talvisuolaus natriumkloridilla on paikoin nostanut pohjaveden kloridipitoisuuksia. Kloridi lisää pohjaveden syövyttävyyttä. Hyvin korkeat suolapitoisuudet voivat teoriassa myös muuttaa veden kiertoa pienissä järvissä.

Lignosulfonaattien biologinen ja kemiallinen hapenkulutus on suuri, joten ne voivat vähentää liuenneen hapen määrää vesistöissä ja pohjavedessä. Lignosulfonaatit voivat myös aiheuttaa veden värjäytymistä, vaahtoamista ja tunkkaista hajua.

Ksylitoliliemellä on hyvin korkea biologinen hapenkulutus, joten se voi aiheuttaa rehevöitymistä ja happikatoa vesistöissä. Vaikutus voi olla huomattava, jos järvi tai lampi sijaitsee aivan tien vieressä ja heti ksylitoliliemen levityksen

jälkeen sataa rankasti. Toisaalta ksylitoliliemi on helposti biohajoavaa, ja jos se hajoaa ennen joutumistaan vesistöihin tai pohjaveteen, se ei aiheuta ongelmia.

Kloridipitoisten ja orgaanisten pölynsidonta-aineiden vertailu on vaikeaa. On selvää, että myös korkea orgaanisen hiilen pitoisuus vaikuttaa negatiivisesti pohjaveden laatuun. Avainkysymys onkin, hajoavatko orgaaniset pölynsidonta-aineet ennen kuin ne saavuttavat pohjaveden pinnan. Orgaanisten pölynsidonta-aineiden hajoamisesta tieolosuhteissa ja maaperässä tarvittaisiin lisätutkimuksia.

4.5.7 Työturvallisuus ja terveysvaikutukset

Bitumiemulsio ärsyttää hengitysteitä, ihoa ja silmiä tuotteen alhaisen pH:n takia. Emulsio sisältää myös talidiamiineja, jotka ovat mahdollisesti herkistäviä. Ihon suojaus on suositeltavaa kaikkia bitumituotteita käsitellessä myös PAH-altistuksen välttämiseksi. Bitumiemulsiota käsittelevät työntekijät altistuvat haihtuville hiilivedyille, mutta tutkimuksen mukaan pitoisuudet ovat niin pieniä, etteivät vaikutukset terveyteen ole kovin todennäköisiä.

Kalsiumkloridi aiheuttaa silmien, nenän ja kurkun ärsytystä. Kalsiumkloridin välitön myrkyllisyys rotalle on 1000 mg/kg, joten kalsiumkloridi luokitellaan terveydelle haitalliseksi.

Lignosulfonaatti voi aiheuttaa lievää ihon ärtymistä herkkäihoisille henkilöille. Lignosulfonaattia ei ole luokiteltu myrkylliseksi tai terveydelle haitalliseksi.

Ksylitoliliemen ei oleteta aiheuttavan mitään erityisiä työturvallisuushaittoja työntekijöille.

5 KOKEELLISET TUTKIMUSMENETELMÄT

5.1 Yleiskatsaus

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin pölynsidonta-aineiden ja niiden sisältämien yhdisteiden kulkeutumista tien kulutuskerroksesta ympäristöön laboratorioskokeiden avulla. Kolonnitesteissä tutkittiin pölynsidonta-aineiden kulkeutumista 12 vrk aikana kalliomurskeella (KaM 0-16 mm) täytetyissä kolonneissa, joiden läpi pumpattiin pienellä virtausnopeudella vettä. Sadetuskokeissa tutkittiin pölynsidonta-aineiden kulkeutumista 30 vrk aikana suhteitussa materiaalissa (KaM (0-6, 6-16 mm), murskauspöly ja savi), joka oli tiivistetty soratien pinnan tyypilliseen tiiviyteen. Kolonni- ja sadetuskokeiden pääpiirteet on koottu taulukkoon 5.1.

Analysoitavat parametrit valittiin kirjallisuusosaan koottujen tietojen perusteella. Pölynsidonta-aineiden sisältämän orgaanisen aineksen kulkeutumista seurattiin mittaamalla pölynsidonta-aineiden ja liukoisuustestisuodosten biologista hapen kulutusta (BOD_7), kemiallista hapen kulutusta (COD_{Cr}) ja orgaanisen hiilen kokonaismäärää (TOC) tai liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuutta (DOC). Kloridi- ja sulfaattipitoisuudet analysoitiin ionikromatografisesti. Metalli- ja PAH-pitoisuuksia ei analysoitu suodoksista, koska kirjallisuus selvityksen perusteella niiden pitoisuudet tutkituissa pölynsidonta-aineissa olivat melko alhaisia.

Taulukko 5.1. Kolonni- ja sadetuskokeiden pääpiirteet.

	Kolonnikokeet	Sadetuskokeet
Kokeen kesto	12 vrk	30 vrk
Koejärjestely	Kolonnit (korkeus 25 cm, Ø 10 cm)	Ämpärit (korkeus 24 cm, Ø 20-25 cm)
Veden virtaus	Jatkuva virtaus alhaalta ylöspäin	Sadetus 2-3 krt/viikko
Kiviaineksen tiheys	1600-1700 kg/m ³	2300 kg/m ³
Testatut pölynsidonta-aineet		
- Bitumiemulsio	X	
- Kalsiumkloridi	X	X
- Lignosulfonaatti	X	X
- Ksylitoliliemi	X	X
Analysoidut parametrit		
- pH	X	X
- Sähkönjohtavuus	X	X
- TOC/DOC	X	X
- COD_{Cr}	X	
- Kloridi	X	X
- Sulfaatti	X	

5.2 Testatut pölynsidonta-aineet

Bitumiemulsio

Kolonnitesteissä käytetty bitumiemulsio oli Fortum Oil and Gas Oy:n BIE-L (K-0). Emulsion bitumipitoisuus oli 70 %.

Kalsiumkloridi

Kalsiumkloridihutaleiden (Kemira Chemicals Oy) CaCl_2 -pitoisuus oli 77-80 %.

Lignosulfonaatti

Testeissä käytetty lignosulfonaatti oli Dustex n10 LignoTech Finland Oy:stä. Dustex n10 on natriumlignosulfonaatti, jonka kuiva-ainepitoisuus on 10 ± 1 %. Liuoksen tiheydeksi mitattiin 1024 kg/m^3 .

Ksylitoliliemi

Ksylitoliliemi saatiin Cellbase Oy:stä. Liuoksen tiheys oli 1270 kg/m^3 .

5.3 Pölynsidonta-aineiden pitoisuudet pölynsidontakerroksessa

Kolonne- ja sadetuskokeissa käytetyt pölynsidonta-ainepitoisuudet perustuvat taulukon 5.2. käyttömääriin. Suositellut käyttömäärät riippuvat liikennemääristä ja tien leveydestä, esimerkiksi kalsiumkloridia käytetään yleensä $0,5\text{--}2,5 \text{ t/km}$ (Yli-Kuivila et al. 1993). Kirjallisuudessa esitetty lignosulfonaatin käyttömäärät vaihtelevat. Esimerkiksi Bergströmin ja Grebackenin (1995) mukaan vuotuisen käsittelyyn tarvitaan $1,2 \text{ kg } 50 \text{ \% lignosulfonaattia}$ ($0,1 \text{ kg kuiva-ainetta/m}^2$, jos oletetaan tien leveydeksi 6 m). Waltersonin (1995) mukaan pölynsidontaan käytetään yleensä $0,3 \text{ kg kuiva-ainetta/m}^2$, mutta stabilointiin tarvitaan korkeampia pitoisuuksia. Ksylitoliliemen käyttömäärä perustuu koeteiltä saatuihin kokemuksiin.

Taulukko 5.2. Pölynsidonta-aineiden käyttömääriä.

Pölynsidonta-aine	Käyttömäärä	Lähde
Bitumiemulsio	Jäännösbetumi $1,5 \text{ paino-\%}$	(Valkonen 1996)
Kalsiumkloridi	1000 kg/km ($\sim 0,1667 \text{ kg/m}^2$) ^a	(Tielaitos 1995)
Lignosulfonaatti	$0,2 \text{ kg kuiva-ainetta/m}^2$	(LignoTech Sweden AB 1993)
Ksylitoliliemi	$0,5 \text{ kg/m}^2$	Pekka Vallius, Tielikelaitos, henkilökohtainen tiedonanto

^aOletetaan tien leveydeksi 6 m

Taulukon 5.2 käyttömäärät muutettiin painoprosenteiksi, jotta voitiin laskea kolonne- ja sadetuskokeiden pölynsidontakerroksissa käytettävä pölynsidonta-ainepitoisuus. Laskelmissa oletettiin, että tien kulutuskerroksen kuivatilavuuspaino on noin 23 kN/m^3 ja pölynsidonta-ainetta sisältävän kerroksen

paksuus tien pinnalla on noin 3 cm. Näillä oletuksilla saadaan alla olevat pölynsidonta-ainepitoisuudet.

Bitumiemulsio (emulsion bitumipitoisuus 70 %)

$$1,5\% / 0,7 = 2,14 \text{ paino-\%}$$

Kalsiumkloridi

$$0,1667 \text{ kg/m}^2 / (0,03 \text{ m} * 23 \text{ kN/m}^3) * 100\% = 0,24 \text{ paino-\%}$$

Lignosulfonaatti

$$10 * 0,2 \text{ kg/m}^2 / (0,03 \text{ m} * 23 \text{ kN/m}^3) * 100\% = 2,9 \text{ paino-\%}$$

Ksyylioliliemi

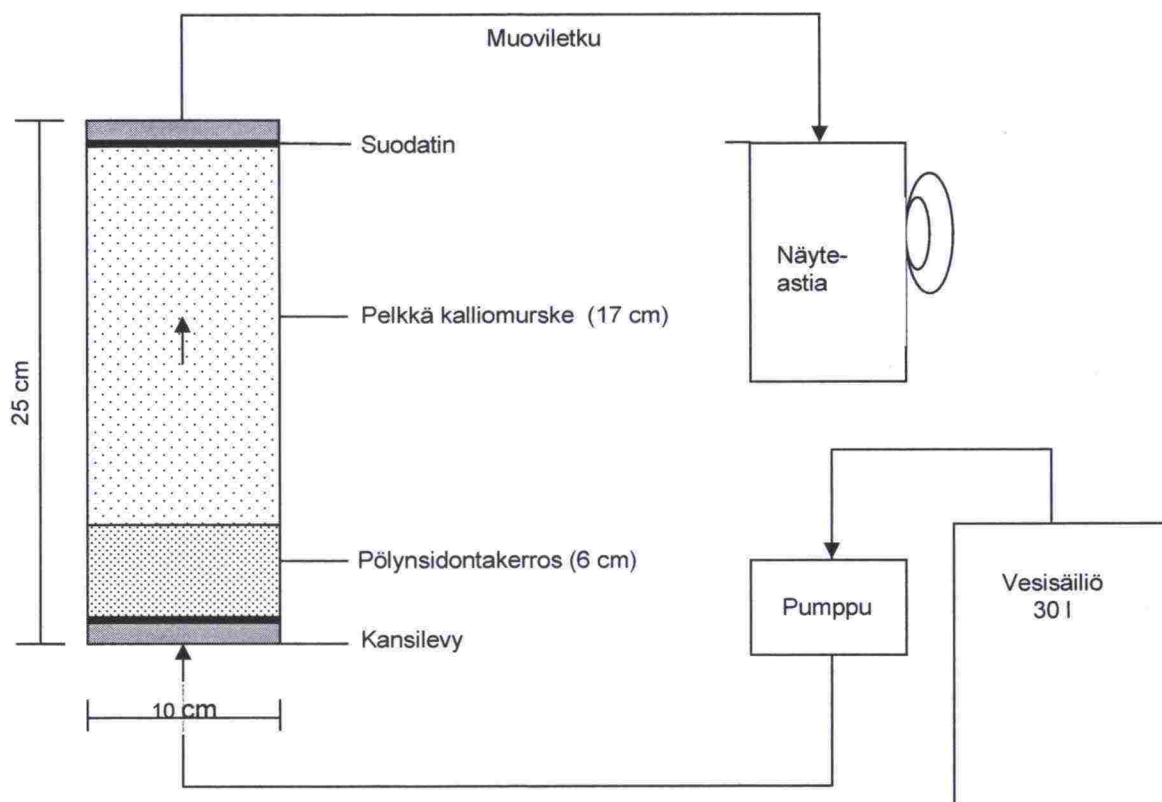
$$0,5 \text{ kg/m}^2 / (0,03 \text{ m} * 23 \text{ kN/m}^3) * 100\% = 0,7 \text{ paino-\%}$$

5.4 Kolonnikokeet

Kolonnikokeissa tutkittiin pölynsidonta-aineiden kulkeutumista kalliomurskeessa 12 vrk ajan. Kolonnien täyttömateriaaliksi valittiin kalliomurske (0-16 mm), koska sitä käytetään yleisesti sorateiden kulutuskerroksessa. Liitteestä 1 löytyy tarkempi kuvaus käytetystä murskeesta.

Tien pinnan simuloimiseksi jokaisessa neljästä kolonnista oli kaksi kerrosta: 1) pölynsidontakerros, joka sisälsi yhtä tutkituista pölynsidonta-aineista (bitumiemulsio, kalsiumkloridi, lignosulfonaatti tai ksyylioliliemi) sekoitettuna ionivaihdetulla vedellä kostutettuun kalliomurskeeseen, ja 2) kerros pelkkää vedellä kostutettua kalliomursketta. Vertailukolonne täytettiin pelkällä kostutetulla kalliomurskeella. Ionivaihdettua vettä pumpattiin kolonnien läpi alhaalta ylöspäin, jotta vesi virtaisi mahdollisimman tasaisesti kolonnin läpi. Veden virtausnopeus oli 25 ml/h. Suodokset kerättiin suljettuihin mittakannuihin ja analysoitiin päivittäin kokeen ensimmäisen viikon aikana sekä lisäksi kokeen 10. ja 12. päivänä. Suodoksista analysoitiin pH, sähkönjohtavuus, DOC, COD_{Cr}, sulfaatti ja kloridi.

Koejärjestely on esitetty kuvassa 5.1. Polyeteenikolonnien korkeus oli 25 cm ja sisähalkaisija 10 cm. Kolonnin kummassakin päässä oli kahdella karkealla suodatinpaperilla suojattu 0,45 µm membraanisuo datin estämässä ki-
viaineksen kulkeutumisen näytteenottoastiaan ja syöttöletkuun.



5.1. Kolonnitestin koejärjestely (ei mittakaavassa).

Jotta kolonnien pölynsidontakerros saisi kuivua ennen kuin veden pumppaus aloitetaan, kolonnit pakattiin niin, että puhdas murskekerros (korkeus n. 17 cm) tuli alimmaiseksi ja pölynsidonta-aineen sisältävä pölynsidontakerros (n. 6 cm) ylimmäiseksi. Valmiiksi pakattujen kolonnien annettiin kuivua 4 vrk, jonka jälkeen myös ylempi kansilevy ruuvattiin kiinni. Juuri ennen pumppauksen aloitusta kolonnit käännettiin ylösalaisin niin, että pölynsidontakerros tuli alimmaiseksi, ja vesi virtasi sen kautta puhtaaseen murskekerrokseen (Kuva 5.1.).

Kolonnien pölynsidontakerrosten ja pelkkää kalliomursketta sisältävien kerrosten koostumus on esitetty taulukossa 5.3. Kaikissa pölynsidonta-ainetta sisältävissä kerroksissa pölynsidonta-aineen ja veden pitoisuus oli yhteensä noin 6 %. Pölynsidontakerrokseen tarvittu pölynsidonta-aineen ja murskeen seokset valmistettiin taulukon 5.4 mukaisesti. Ensin noin 1000 g kalliomursketta kostutettiin ionivaihdetulla vedellä, ja sitten laskettu määrä pölynsidonta-ainetta sekoitettiin murskeeseen. Lopuksi noin 700-800 g (Taulukko 5.3) seosta tiivistettiin kolonniin.

Taulukko 5.3. Kolonnien kerrosten koostumukset ja massat.

Kolonnin numero	1	2	3	4	5 (vertailu)
Pölynsidonta-ainetta sisältävä kerros					
Pölynsidonta-aine	Bitumi-emulsio	Kalsium-kloridi	Ligno-sulfonaatti	Ksylitoliliemi	-
Pölynsidonta-aineen pitoisuus (paino-%)	2,38 ^a	0,24	3,00	0,71	-
Ionivaihdettu vesi (paino-%)	3,8	5,8	3,3	5,2	-
Pölynsidonta-aine ja ionivaihdettu vesi yhteensä (paino-%)	6	6	6	6	-
Pölynsidontakerroksen kokonaismassa (g)	781,4	741,4	751,7	709,5	-
Pelkkää kalliomursketta sisältävä kerros					
Ionivaihdettu vesi (paino-%)	6	6	6	6	6
Kokonaismassa (g)	2416	2469	2358	2514	3252

^aPitoisuus on korkeampi kuin laskettu tavoitepitoisuus (2,14%), koska bitumiemulsion tarkka annostelu oli vaikeaa.

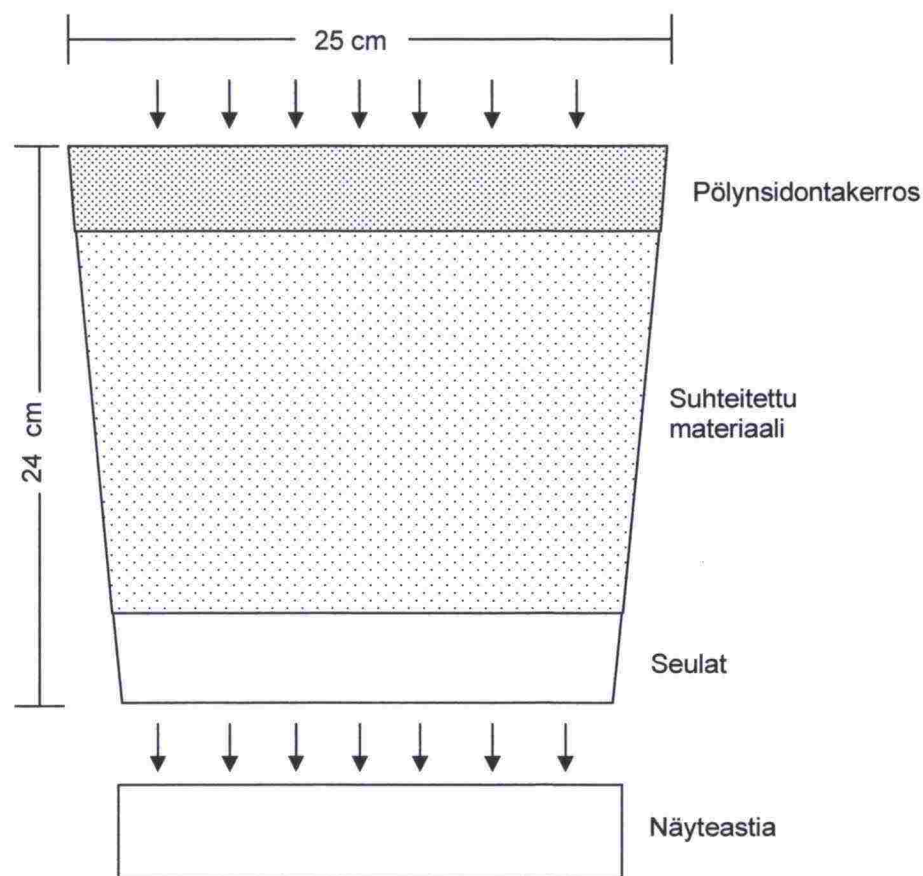
Taulukko 5.4. Pölynsidonta-aine/kalliomurske-seosten valmistus.

	Bitumiemulsio-seos	Kalsiumkloridi-seos	Lignosulfonaatti-seos	Ksylitoliliemi-seos
Kalliomurske (g)	1000,0	1000,0	1000,5	1000,1
Ionivaihdettu vesi (g)	38,6	57,6	33,1	51,5
Pölynsidonta-aine (g)	23,8	2,4	30,0	7,1
Yhteensä (g)	1062,4	1060,0	1063,6	1058,7

5.5 Sadetuskokeet

Sadetuskokeissa pyrittiin kolonnikokeita tarkemmin jäljittelemään todellisia tieolosuhteita. Kalliomurske suhteitettiin vastaamaan paremmin kulutuskerroksen raekokojakaumaa (Liite 1) ja murskekerros tiivistettiin soratien tiiviyyteen. Sadetus tapahtui 2-3 päivän välein niin, että murskekerros ehti välillä kuivua.

Kuvassa 5.2 on esitetty yksinkertaistettu kaavio koejärjestelyistä. Kokeessa käytettiin valkoisia 24 cm korkeita polypropeeninämpäreitä. Ämpäreiden pohjaan porattiin 5 mm reikiä, joiden kautta suodos valui ämpäriin alla olevaan näyteastiaan. Jotta kiviaines ei kulkeutuisi näyteastiaan, ämpäriin pohjalle laitettiin hienoainesseula (0,074 mm). Hienoainesseulan päälle asetettiin 4 mm seula suojaamaan hienompaa seulaa murskeen tiivistyksen aikana. Sadetuskokeen ämpäreissä oli pölynsidonta-ainetta sisältävä kerros ja pelkkää kiviainesta sisältävä kerros aivan kuten kolonnikokeessakin.



Kuva 5.2. Sadetuskokeen koejärjestely (ei mittakaavassa).

Taulukoissa 5.5 ja 5.6 on esitetty pölynsidontakerroksen ja murskekerroksen suhteitus ja massat. Kerrokset tiivistettiin Proctor-vasaralla suunnilleen tiivisteen 2300 kg/m^3 . Seulojen rikkoutumisen estämiseksi tiivistys tehtiin muutama senttimetrin murskekerros kerrallaan. Tiivistyksen jälkeen murskekerrosten annettiin kuivua kaksi vuorokautta ennen sadetuksen aloittamista.

Taulukko 5.5. Pelkkää kiviainesta sisältävän kerroksen koostumus.

Jae	paino-%	massa (kg)
6-16 mm	40	4,0
0-6 mm	50	5,0
Murskauspöly	7	0,7
Savi	3	0,3
Kiviaines yhteensä	100	10
Ionivaihdettu vesi	6	0,6
Kokonaismassa		10,6

Taulukko 5.6. Pölynsidontakerroksen koostumus.

Pölynsidonta-aine	paino-%			massa (kg)		
	CaCl ₂	ligno-sulfonaatti	ksylitoliliemi	CaCl ₂	ligno-sulfonaatti	ksylitoliliemi
Jae						
6-16 mm	40	40	40	2,0	2,0	2,0
0-6 mm	50	50	50	2,5	2,5	2,5
Murskauspöly	7	7	7	0,35	0,35	0,35
Savi	3	3	3	0,15	0,15	0,15
Kiviaines yhteensä	100	100	100	5	5	5
Ionivaihdettu vesi	5,76	3	5,3	0,288	0,15	0,265
Pölynsidonta-aine	0,24	3	0,7	0,012	0,15	0,035
Kokonaismassa				5,3	5,3	5,3

Sadetuksessa käytettiin pientä ruiskupulloa, johon voi käsin pumpata painetta. Vesi oli ionivaihdettua kuten kolonnikokeessakin. Ämpäreiden päälle laitettiin 2 cm muovireunus, jotta kaikki suihkutettava vesi kulkeutuisi murskekerrosten läpi eikä valuisi ämpärin reunoja pitkin.

Kokeen 30 vrk aikana sadetettu vesimäärä vastaa karkeasti heinäkuun keskimääräistä sadantaa (Taulukko 5.7). Päivittäiseksi sademääräksi valittiin 5 mm/vrk, joka vastaa runsasta sadetta. Kun otettiin huomioon ämpäreiden pölynsidontakerroksen pinta-ala (490 cm²), päivittäin ruiskutettavaksi vesimääräksi saatiin n. 250 ml. Pölynsidontakerroksia sadetettiin neljässä erässä 2 tunnin aikana aamuisin ja näytteet kerättiin iltapäivällä. Suodoksista analysoitiin pH, sähkönjohtavuus, TOC ja kloridi. Sadetuspäivien välissä murskekerrosten annettiin kuivua.

Taulukko 5.7. Heinäkuun keskimääräinen sademäärä 10 paikkakunnalla 1961-1990 (Ilmatieteen laitos).

Mittauspiste	Heinäkuun keskisadanta (mm)
Helsinki-Vantaan lentokenttä	73
Helsinki, Kaisaniemi	60
Turku	78
Tampere	68
Jyväskylä	78
Vaasa	58
Kuopio	66
Oulu	57
Sodankylä	65
Ivalo	64

Lignosulfonaattia sisältävää ämpäriä sadetettiin kokeen päivinä 1, 2, 8, 9, 12, 14, 16, 19 ja 21 noin 250ml/vrk ja päivinä 23, 26, 28 ja 30 kaksinkertainen määrä. Kalsiumkloridi- ja ksylitoliliemiämpäreiden sadetusmäärä oli koko kokeen ajan 250 ml/vrk, ja ämpäreitä sadetettiin päivinä 1, 2, 5, 7, 9, 12, 14, 16, 19, 21, 23, 26, 28 ja 30. Sadetuksen jaksottamisen tarkoituksena oli

antaa pölynsidonta-aineiden kulkeutua takaisin kohti pintakerrosta kuivumisen aikana. Tämä ilmiö lisää Boresin et al. (1996) mukaan pölynsidonta-aineiden käyttöikää tiellä.

Lignosulfonaattiämpärin pölynsidontakerrokseen 30 vrk sadetuskokeen jälkeen jääneen orgaanisen aineen pitoisuuden selvittämiseksi kokeiltiin humuspitoisuuden määrittämiseen käytettävää polttomenetelmää. Pölynsidontakerroksesta otettua murskenäytettä poltettiin 800 °C lämpötilassa tunnin ajan. Tämän menetelmän tarkkuus ei kuitenkaan riittänyt erottamaan puhtaita murskenäytteitä lignosulfonaattia sisältävistä. Syynä oli mahdollisesti se, että murskenäytteiden raekokojakauma oli niin epätasainen ja jäljellä oleva lignosulfonaattipitoisuus varsin alhainen.

Kalsiumkloridi- ja ksylitoliliemiämpäreiden kloridi- ja TOC-jäännöspitoisuuden määrittelyssä käytettiin ravistelutestiä. Koko pölynsidontakerroksen syvyydeltä otettiin 300 g näyte, jota ravisteltiin ionivaihdetussa vedessä (600 ml) 4 tunnin ajan 1 l pullossa. Ravistelun jälkeen seoksen annettiin tasaantua 30 minuuttia ja suodos suodatettiin 0,45 µm suodattimen läpi. Suodoksen korkean hienoainepitoisuuden takia liuos oli sameaa vielä suodatuksen jälkeenkin. Hienoaineen erottamiseksi suodatetut näytteet sentrifugoitiin (10 min., 5000 rpm), ja erottunut neste käytettiin TOC- ja ionikromatografianalyysiin.

5.6 Analyysimenetelmät

5.6.1 Sähkönjohtavuus ja pH

Sähkönjohtavuus ja pH mitattiin välittömästi näytteenoton jälkeen. Suodosten pH mitattiin Knick pH-Meter 761:lla. Näytteitä sekoitettiin magneettisekoittajalla mittauksen aikana ja lukeman annettiin tasaantua. Sähkönjohtavuuden mittaamisessa käytettiin Consort K611 johtokykymittaria.

5.6.2 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC) ja liukoinen orgaaninen hiili (DOC)

TOC- ja DOC-pitoisuudet mitattiin Shimadzu TOC-5000 hiilianalyssaattorilla, joka oli yhdistetty ASI-5000 automaattiseen näytteesyöttäjään. Määritys tehtiin standardin SFS-EN 1484 (1997) mukaisesti. Tässä menetelmässä vedessä oleva orgaaninen hiili hapetetaan hiilidioksidiksi, jonka määrä mitataan infrapuna-analyssaattorilla. Ne näytteet, joita ei analysoitu näytteenotto-päivänä, säilytettiin -18 °C lämpötilassa. Tulokset on ilmoitettu DOC-arvoina, kun näytteet suodatettiin 0,45 µm membraanisuodattimen läpi.

5.6.3 Kemiallinen hapenkulutus (COD_{Cr})

Veden kemiallinen hapenkulutus määritettiin standardin SFS 5504 (1988) mukaisesti suljetulla putkimenetelmällä käyttäen hapettimena dikromaattia. COD_{Cr} tarkoittaa näytteessä olevan orgaanisen aineksen kuluttamaa dikromaattimäärää vastaavaa määrää happea. Menetelmää voidaan käyttää vesille, joiden COD_{Cr}-arvo on suurempi kuin noin 30 mg/l. Käytettäessä tämän menetelmän mukaisia olosuhteita ja hapetinta suurin osa orgaanisista yhdisteistä hapettuu 90...100-prosenttisesti. Aromaattiset hiilivedyt ja pyridiini hapettuvat kuitenkin vain vähäisessä määrin. Epäorgaanisen aineen kuten kloridin hapettuminen voi suurentaa tuloksia. Kloridin aiheuttamaa virhettä voidaan vähentää lisäämällä näytteeseen elohopeasulfaattia.

Ennen analyysiä näytteitä säilytettiin 4 °C lämpötilassa, ja ne kestävästiin lisäämällä 200 µl 4 M rikkihappoa 20 ml näytteeseen. Määrityksen tarkkuus tarkistettiin analysoimalla standardiliuos yhdessä jokaisen näyte-erän kanssa.

5.6.4 Biologinen hapenkulutus (BOD₇)

BOD₇-määritys tehtiin standardin SFS 5508 (1991) mukaisesti. BOD₇ on se liuenneen hapen määrä, jonka näytteen liuennut ja suspendoitunut aine kuluttaa standardiolosuhteissa seitsemän vuorokauden aikana. Pienin BOD₇-arvo, joka tällä menetelmällä voidaan määrittää, on noin 3 mg/l. Menetelmää voidaan käyttää myös näytteille, joiden biologinen hapenkulutus on hyvin suuri (yli 6000 mg/l), mutta tarvittavien laimennusten aiheuttamat virheet voivat vaikuttaa menetelmän analyttiseen laatuun ja tuloksia on sen tähden tulkittava harkiten. Nitrifikaation estämiseksi menetelmässä käytetään allyyli-tioureaa.

Siirrosvesi saatiin Tampereen Viinikanlahden jätevedenpuhdistamolta. Siirrosella lisätään näyteliuokseen bakteereja niin paljon, että biokemiallinen hapetus alkaa nopeasti. Siirros ei kuitenkaan saa lisätä näytteen hapen kuluusta. Siirrosveden ja analysoijan tekniikan tarkistamiseksi jokaisen näyte-erän yhteydessä analysoitiin myös standardinäyte.

5.6.5 Kloridi- ja sulfaattipitoisuus

Kloridi- ja sulfaattipitoisuudet määritettiin standardin SFS-EN ISO 10304-2 (1997) mukaisesti käyttäen Dionex DX-120 ionikromatografia. Näytteet säilytettiin -18 °C lämpötilassa. Standardiliuos analysoitiin yhdessä jokaisen näyte-erän kanssa menetelmän tarkistamiseksi.

6 TULOKSET

6.1 Pölynsidonta-aineet ja ionivaihdettu vesi

Taulukossa 6.1 on esitetty lignosulfonaatin, ksylitoliliemen ja ionivaihdetun veden analyysitulokset. Kolonni- ja sadetuskokeissa käytetyn ionivaihdetun veden sähkönjohtavuus, pH ja TOC tarkistettiin useita kertoja testien aikana. Lignosulfonaatti- ja ksylitolilieminäytteistä määritettiin TOC, COD_{Cr} ja BOD₇. Lignosulfonaatin sähkönjohtavuus ja pH mitattiin myös, mutta liuoksen pak-suuden vuoksi näitä arvoja ei voitu määrittää ksylitoliliemelle.

Taulukko 6.1. Lignosulfonaatin, ksylitoliliemen ja ionivaihdetun veden analyysitulokset.

	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	TOC (mg/l)	COD _{Cr} (mg/l)	BOD ₇ (mg/l)
Lignosulfonaatti	5,8	1667	47 000	140 000	20 000
Ksylitoliliemi	Ei mitattu	Ei mitattu	360 000	940 000	660 000
Ionivaihdettu vesi	5,2	0,3-0,6	0,4-0,6	Ei mitattu	Ei mitattu

Taulukon 6.1 COD_{Cr}- ja BOD₇-arvoista voidaan laskea, että lignosulfonaatin BOD₇/COD_{Cr}-suhde oli 0,14 ja ksylitoliliemen 0,70. Lignosulfonaatin BOD₇/COD_{Cr}-suhde on hieman alhaisempi kuin kirjallisuudessa mainitut arvot (0,18-0,21). Lignosulfonaatin pitkäkö varastointiaika ennen analyysiä saattoi vaikuttaa tulokseen. Kuten työn kirjallisuusosassa todettiin, tulokset tarkoittavat, että vain pieni osa lignosulfonaatin hapettuvista yhdisteistä on helposti biohajoavia, kun taas suurin osa ksylitoliliemestä hajosi 7 päivässä BOD-testiolosuhteissa.

6.2 Kolonnikokeet

Kolonnikokeiden mittaustulokset on esitetty taulukoissa 6.2-6.6 ja tuloksia pohditaan yksityiskohtaisesti kappaleissa 6.2.1-6.2.5. Johtokykymittarin toimintahäiriön vuoksi vertailu-, lignosulfonaatti- ja ksylitoliliemikolonnien suodosten sähkönjohtavuutta ei mitattu kokeen kahtena ensimmäisenä päivänä. COD_{Cr}-määrittystä ei tehty vertailu-, lignosulfonaatti- ja ksylitoliliemikolonnien kahdesta viimeisestä suodoksesta, koska suodosten TOC-arvot olivat niin alhaiset, että COD_{Cr}-arvojen pääteltiin olevan alle määrittysrajan.

Veden virtausnopeus kolonnien läpi oli noin 600 ml/vrk. Näytteitä ei otettu aina samaan aikaan päivästä, joten näytetilavuudet vaihtelevat hieman. Kokeen 10. päivänä otettu näyte on kolmen päivän kokoomanäyte ja kokeen 12. päivänä otettu näyte kahden päivän kokoomanäyte. Kolonnien välisiä eroja näytetilavuuksissa selittävät pölynsidonta-aineiden erilainen käyttäyty-

minen tiivistettäessä, murskeen epähomogeenisuus ja erot kolonnien täytössä.

Taulukko 6.2. Vertailukolonnin (pelkkä kalliomurske) mittaustulokset.

Päivä	Näytetilavuus (ml)	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	TOC (mg/l)	COD _{Cr} (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1	240	7,39	Ei mitattu	28	20	2,6	82
2	570	7,30	Ei mitattu	3,4	<dl ^a	2,0	55
3	520	7,30	15,8	2,3	<dl ^a	1,9	34
4	540	7,34	13,1	2,0	<dl ^a	1,9	26
5	800	7,36	9,8	1,8	<dl ^a	1,6	15
6	530	7,42	7,6	1,7	<dl ^a	1,5	9,1
7	620	7,37	6,6	1,8	<dl ^a	1,4	6,2
10	1750	7,42	4,9	1,8	Ei mitattu	1,4	3,0
12	1200	7,40	4,2	1,3	Ei mitattu	1,5	1,9
Yht.	6770						

^aAlle määrittäysrajan (20 mg/l).

Taulukko 6.3. Bitumiemulsiokolonnin mittaustulokset.

Päivä	Näytetilavuus (ml)	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	TOC (mg/l)	COD _{Cr} (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1	210	7,44	41,0	5,6	Ei mitattu	11	110
2	580	7,40	26,6	3,1	Ei mitattu	6,5	61
3	510	7,42	14,9	2,2	Ei mitattu	3,8	27
4	530	7,50	9,8	1,5	Ei mitattu	2,5	11
5	800	7,39	6,5	1,3	Ei mitattu	2,0	4,7
6	540	7,38	4,9	1,0	Ei mitattu	1,8	2,3
7	650	7,41	4,5	0,9	Ei mitattu	1,8	1,6
10	1880	7,30	4,1	0,6	Ei mitattu	1,7	1,4
12	1280	7,38	3,8	0,6	Ei mitattu	1,7	1,3
Yht.	6980						

Taulukko 6.4. Kalsiumkloridikolonnin mittaustulokset.

Päivä	Näytetilavuus (ml)	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	TOC (mg/l)	COD _{Cr} (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1	220	7,43	313	6,0	Ei mitattu	820	160
2	540	7,30	234	3,3	Ei mitattu	620	50
3	470	7,25	119	2,0	Ei mitattu	300	24
4	490	7,44	78,1	1,6	Ei mitattu	190	15
5	740	7,36	27,5	1,3	Ei mitattu	51	5,4
6	500	7,43	10,7	1,1	Ei mitattu	13	2,8
7	610	7,48	6,8	0,9	Ei mitattu	5,0	1,8
10	1750	7,42	4,7	0,8	Ei mitattu	2,2	1,4
12	1240	7,47	4,1	0,6	Ei mitattu	1,7	1,3
Yht.	6560						

Taulukko 6.5. Lignosulfonaattikolonnin mittaustulokset.

Päivä	Näytetilavuus (ml)	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	TOC (mg/l)	COD _{Cr} (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1	200	7,80	Ei mitattu	810	2320	3,5	120
2	560	7,70	Ei mitattu	600	1450	2,2	58
3	520	7,69	35,8	320	700	1,8	30
4	540	7,65	23,7	160	400	1,6	16
5	800	7,54	17,0	90	230	1,5	9,5
6	530	7,62	11,7	45	110	1,4	5,2
7	620	7,57	9,0	22	51	1,4	2,9
10	1760	7,42	6,0	6,5	Ei mitattu	1,4	1,5
12	1240	7,38	4,7	2,1	Ei mitattu	1,5	1,1
Yht.	6770						

Taulukko 6.6. Ksylitoliliemikolonnin mittaustulokset.

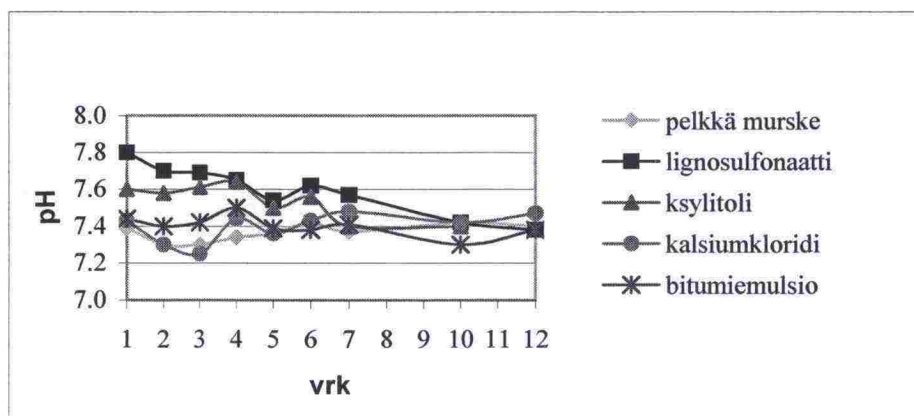
Päivä	Näytetilavuus (ml)	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	TOC (mg/l)	COD _{Cr} (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1	300	7.60	Ei mitattu	1020	3690	3.0	85
2	590	7.58	Ei mitattu	790	2120	1.9	28
3	500	7.61	13.0	350	940	1.7	14
4	530	7.64	11.1	220	550	1.5	9.1
5	790	7.50	8.6	97	250	1.5	4.9
6	525	7.56	7.2	42	100	1.4	2.9
7	610	7.40	6.4	21	58	1.4	2.0
10	1760	7.40	5.1	6.7	Ei mitattu	1.4	1.4
12	1210	7.38	4.6	2.9	Ei mitattu	1.4	1.2
Yht.	6815						

6.2.1 Sulfaatti

Sulfaatin alkupitoisuudet olivat korkeimmat kalsiumkloridi-, lignosulfonaatti- ja bitumiemulsiokolonniin suodoksissa. Erot kuitenkin tasoittuivat nopeasti kokeen edetessä (Taulukot 6.2-6.6).

6.2.2 pH

Lignosulfonaatti- ja ksylitoliliemikolonniin suodosten pH oli muita kolonneja korkeampi. Suodosten pH-erot tasoittuivat kokeen loppua kohti, kun pölynsidonta-aineiden pitoisuudet kolonneissa laskivat (Kuva 6.1). Kolonneihin syötetyn ionivaihdetun veden pH oli 5,2. Kaikkien suodosten pH oli kuitenkin yli 7, mikä osoittaa, että vesi liuotti kiviaineksesta pH-arvoa nostavia alkali-ioneja.



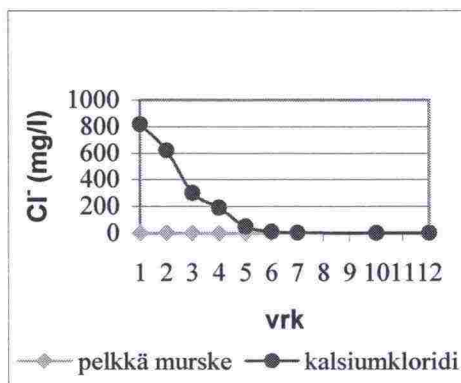
Kuva 6.1. pH kolonnikokeen aikana.

6.2.3 Bitumiemulsiokolonni

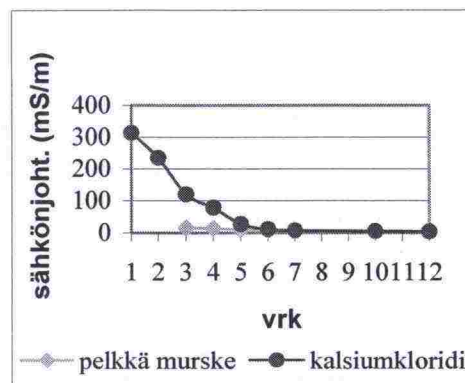
Taulukoista 6.2 ja 6.3 nähdään, että bitumiemulsiokolonnin suodosten mittaukselliset tulokset erosivat vain vähän pelkkää mursketta sisältävän vertailukolonnin arvoista. Bitumiemulsiokolonnin suodosten TOC-pitoisuudet olivat hieman vertailukolonnia pienemmät. Tämä saattoi johtua bitumin sitovasta vaikutuksesta tai murskeen epähomogeenisuudesta. Bitumiemulsiokolonnin suodosten kloridipitoisuudet olivat hieman vertailukolonnia korkeammat johtuen emulgaattorina käytetystä suolahaposta.

6.2.4 Kalsiumkloridikolonni

Kalsiumkloridikolonnin suodosten kloridipitoisuus laski nopeasti kokeen aikana ensimmäisen päivän pitoisuudesta 820 mg/l seitsemännen päivän pitoisuuteen 5 mg/l. Kokeen 12. päivänä kloridipitoisuus oli laskenut muiden kolonnien suodosten tasolle. Kloridi oli siis helposti kulkeutuva testiolosuhteissa. Kloridipitoisuus korreloi hyvin suodosten sähkönjohtavuuden kanssa (kuvat 6.2 ja 6.3). Kalsiumkloridi ei sisällä orgaanista ainetta. Kalsiumkloridikolonnin suodosten TOC-pitoisuus oli jopa vertailukolonnin suodoksia alhaisempi, mikä johtui luultavasti orgaanisen hiilen epätasaisesta jakautumisesta kolonnien täyttömateriaalina käytetyssä murskeessa.



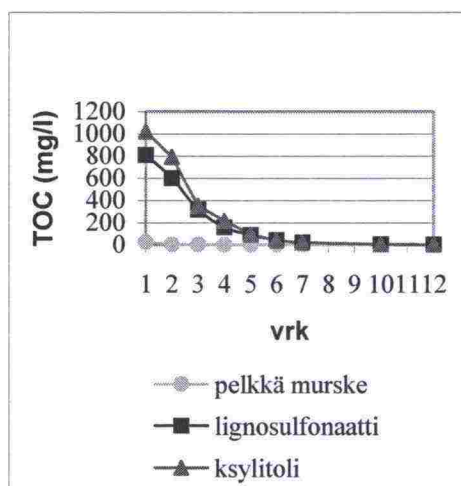
Kuva 6.2. Kalsiumkloridi- ja vertailukolonnin suodosten kloridipitoisuus.



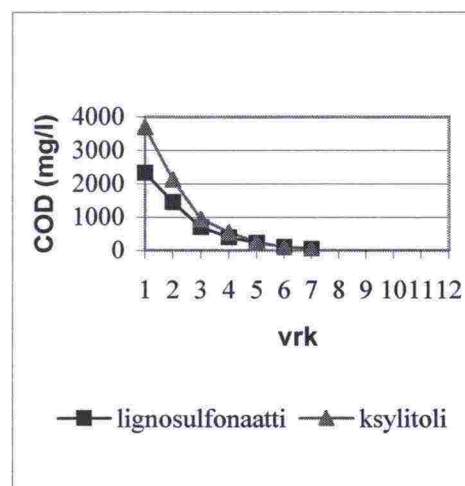
Kuva 6.3. Kalsiumkloridi- ja vertailukolonnin suodosten sähköjohtavuus.

6.2.5 Lignosulfonaatti- ja ksylitoliliemikolonnit

Lignosulfonaattikolonnin suodosten TOC laski ensimmäisen päivän pitoisuudesta 810 mg/l pitoisuuteen 22 mg/l kokeen seitsemäntenä päivänä. Kokeen 12. päivänä TOC-pitoisuus oli 2,1 mg/l. Ksylitoliliemikolonnin suodosten TOC-pitoisuus oli 1020 mg/l kokeen ensimmäisenä päivänä ja laski vastaavasti pitoisuuteen 21 mg/l päivänä 7 ja edelleen pitoisuuteen 2,9 mg/l päivänä 12. COD_{Cr}-pitoisuudet laskivat vastaavasti (Kuvat 6.4 ja 6.5). Testiolosuhteissa lignosulfonaatin ja ksylitoliliemen orgaaninen hiili kulkeutui yhtä nopeasti kuin kloridi-ioni eikä pidättymistä tapahtunut. Suodosten TOC-pitoisuudet laskivat vertailukolonnin tasolle 12 vuorokaudessa.



Kuva 6.4. Lignosulfonaatti-, ksylitoliliemi- ja vertailukolonnin suodosten TOC-pitoisuus.



Kuva 6.5. Lignosulfonaatti- ja ksylitoliliemikolonnin suodosten COD_{Cr}-arvot. Vertailukolonnin arvot olivat alle määrittämissä kokeen 1. päivän jälkeen.

6.2.6 Kolonnikokeiden massatase

Kolonnien tarkkaa massatasetta ei ole mahdollista laskea, koska vain osa valmistetusta pölynsidonta-aineen ja murskeen seoksesta pakattiin kolonniin. Siten pölynsidonta-aineen alkupitoisuus kussakin kolonnissa riippuu seoksen homogeenisyydestä. Suuntaa-antava laskelma voidaan kuitenkin tehdä, jos oletetaan pölynsidonta-aineen jakautuneen tasaisesti seokseen. Käyttäen mitattuja suodostilavuuksia ja -pitoisuuksia saadaan tulokseksi, että noin 85-95 % kalsiumkloridin kloridista ja lignosulfonaatin sekä ksylitoliliemen orgaanisesta aineksesta kulkeutui kolonneista suodoksiin 12 vuorokaudessa.

6.3 Sadetuskokeet

Sadetuskokeiden mittaustulokset on esitetty taulukoissa 6.7-6.9. Lignosulfonaattia sisältäneen ämpärin sadetusaikataulu oli hieman erilainen kuin kahdella muulla ämpärillä ja lisäksi sadetusmäärä kaksinkertaistettiin päivästä 23 alkaen. Lignosulfonaattikokeen tulokset eivät siten ole täysin vertailtavissa kalsiumkloridi- ja ksylitoliliemikokeiden tuloksiin.

Kaikista suodoksista mitattiin TOC, sähkönjohtavuus ja pH. Kloridipitoisuus määritettiin kalsiumkloridia ja ksylitolilientä sisältäneiden ämpäreiden suodoksista. Kalsiumkloridia sisältäneen ämpärin TOC-pitoisuuksia ja ksylitolilientä sisältäneen ämpärin kloridipitoisuuksia käytettiin vertailuarvoina mittaamaan pelkästä murskeesta liukenevia TOC- ja kloridipitoisuuksia.

Taulukko 6.7. Sadetuskokeen tulokset, lignosulfonaatti.

Päivä	Sadetettu vesi (ml)	Näytetilavuus (ml)	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	TOC (mg/l)
1	250	125	8.06	297	4800
2	250	185	8.36	210	2710
8	260	< 10	-	-	-
9	270	175	8.46	193	2650
12	240	60	8.47	177.7	2470
14	270	110	8.51	164.9	2090
16	250	85	8.63	171.9	1710
19	270	110	8.53	147	1570
21	250	110	8.50	137.9	1340
23	400	235	8.36	108.7	980
26	500	290	8.28	86.1	680
28	490	310	8.22	77.5	560
30	460	320	8.26	69.3	450
Yht.	4160	2115			
Sade (mm)	84.9				

Taulukko 6.8. Sadetuskokeen tulokset, kalsiumkloridi.

Päivä	Sadetettu vesi (ml)	Näytetila- vuus (ml)	pH	Sähkönjohta- vuus (mS/m)	TOC (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
1	250	130	7.91	916	29	2900
2	250	165	7.74	846	23	2450
5	250	70	7.48	1001	17	3240
7	250	150	7.53	891	14	3140
9	250	135	7.53	827	11	2890
12	250	80	7.41	867	11	2920
14	250	100	7.51	772	9.8	2610
16	250	90	7.54	748	9.2	2410
19	250	80	7.52	720	8.1	2330
21	250	120	7.64	622	7.3	2030
23	250	125	7.59	555	6.6	1770
26	250	75	7.56	543	6.5	1650
28	250	90	7.60	502	6.0	1530
30	250	130	7.61	432	5.6	1300
Yht.	3500	1540				
Sade (mm)	71.4					

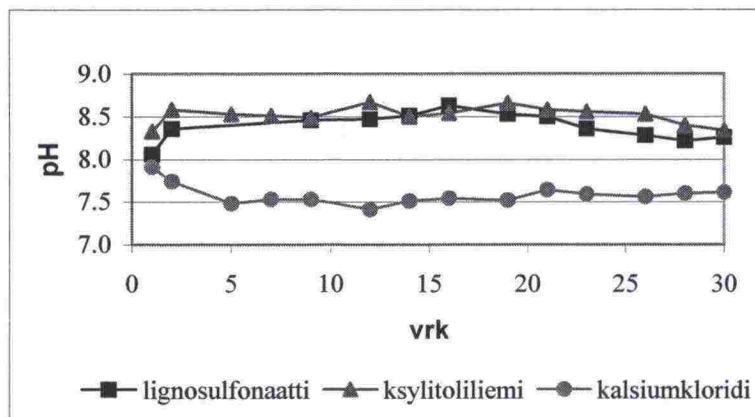
Taulukko 6.9. Sadetuskokeen tulokset, ksylitoliliemi.

Päivä	Sadetettu vesi (ml)	Näytetila- vuus (ml)	pH	Sähkönjohta- vuus (mS/m)	TOC (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
1	250	60	8.33	94.2	6340	52
2	250	170	8.58	95.2	4320	49
5	250	90	8.53	68.4	4690	36
7	250	110	8.51	64.3	4250	29
9	250	115	8.49	58.2	3760	24
12	250	45	8.67	79.3	5430	Ei mitattu ^a
14	250	80	8.50	60.1	3740	22
16	250	90	8.54	58.8	3300	18
19	250	60	8.66	71.4	3780	Ei mitattu ^a
21	250	100	8.58	58.6	2490	14
23	250	125	8.56	65.7	2150	13
26	250	90	8.53	78.6	2000	12
28	250	100	8.40	83.9	1560	11
30	250	115	8.34	97.2	1320	11
Yht.	3500	1350				
Sade (mm)	71.4					

^aNäytetilavuus oli liian pieni kaikkien analyysien suorittamiseksi.

6.3.1 pH

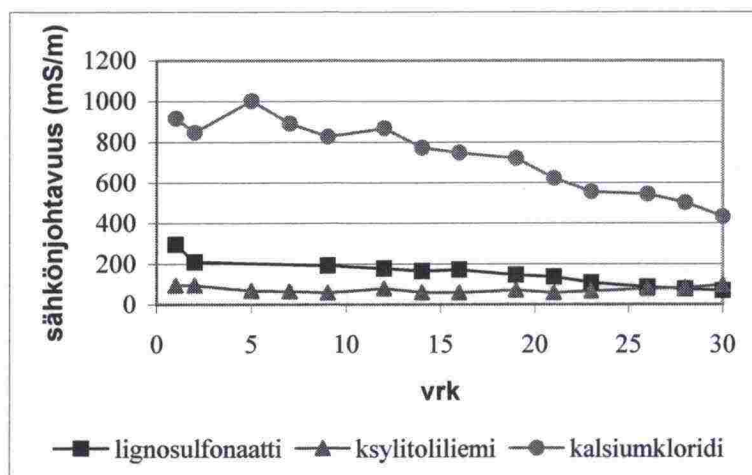
Koko kokeen ajan lignosulfonaattia ja ksylitolilientä sisältäneiden ämpäreiden suodosten pH oli selvästi korkeampi kuin kalsiumkloridia sisältäneen ämpärin suodosten (Kuva 6.6).



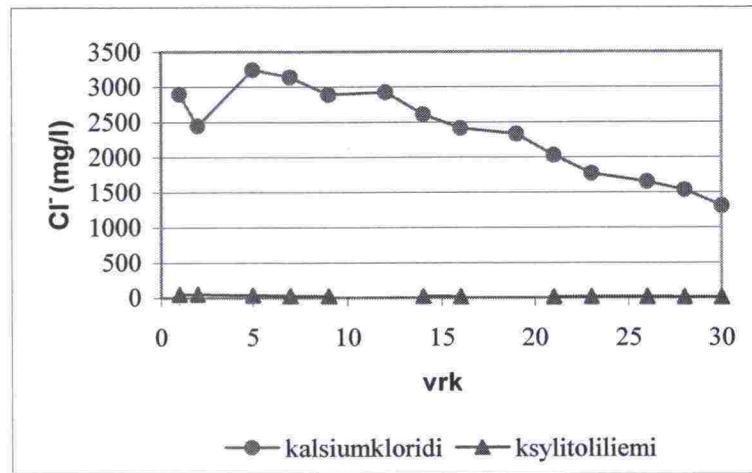
Kuva 6.6. Sadetuskokeen suodosten pH.

6.3.2 Sähkönjohtavuus ja kloridipitoisuus

Kalsiumkloridia sisältäneiden ämpärin suodosten kloridipitoisuus ja sähkönjohtavuus laskivat selvästi kokeen aikana (Kuvat 6.7 ja 6.8). Kohonneet sähkönjohtavuusarvot päivinä 5 ja 12 johtuvat todennäköisesti pienestä näytetilavuudesta. Kuten kolonnikokeessakin, lignosulfonaattiämpärin suodosten sähkönjohtavuus oli hieman korkeampi kuin ksylitolilientä sisältäneen ämpärin suodosten.



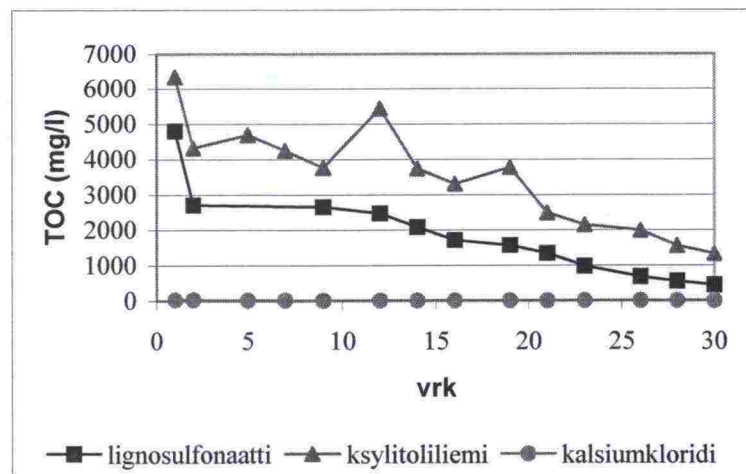
Kuva 6.7. Sadetuskokeen suodosten sähkönjohtavuus.



Kuva 6.8. Sadetuskokeen suodosten kloridipitoisuus.

6.3.3 TOC

Lignosulfonaatti- ja ksylitolisuodosten TOC-pitoisuudet laskivat selvästi koko kokeen ajan (Kuva 6.9). Ksylitoliliettä sisältäneen ämpärin suodosten kohonneet TOC-arvot päivinä 1, 12 ja 19 johtuvat luultavasti pienestä näytetilavuudesta. Vertailuarvoina käytettyjen kalsiumkloridisuodosten TOC-pitoisuudet olivat alle 30 mg/l koko kokeen ajan.



Kuva 6.9. Sadetuskokeen suodosten TOC-pitoisuudet.

6.3.4 Pölynsidonta-aineiden jäännöspitoisuus pölynsidontakerroksessa sadetuskokeen jälkeen

Pölynsidonta-aineiden jäännöspitoisuutta ämpäreiden pölynsidontakerroksessa 30 vrk sadetuskokeen jälkeen tutkittiin ravistelutestillä. Ksylitoliliemen osalta määritettiin jäljelle jäänyt TOC-pitoisuus. Pölynsidontakerroksen alku-

peräinen TOC-pitoisuus laskettiin lisätyn ksylitoliliemen määrästä (35 g), käyttäen liemen tiheyttä (1,266 kg/l) ja mitattua TOC-pitoisuutta (360 000 mg/l). Näin saatiin pölynsidontakerroksen TOC-arvoksi noin 10 000 mg. Pölynsidontakerroksen kiviaineksen massa oli 5 kg, joten kokeen alussa pölynsidontakerroksen TOC-pitoisuus oli noin 2000 mg/kg. Kalsiumkloridia sisältäneen ämpärin pölynsidontakerroksessa alkuperäinen laskennallinen kloridimäärä oli 5900 mg (1200 mg/kg).

Ravistelutesti ja sen tulokset on esitetty taulukoissa 6.10 ja 6.11. Tulokset laskettiin käyttäen kaavaa

$$A = V * C_i / M_{DW}$$

jossa A on komponentin i pitoisuus verrattuna näytteen kuivapainoon (mg/kg), V on testissä käytetyn veden tilavuus (ml), C_i on komponentin i pitoisuus suodosvedessä (mg/ml) ja M_{DW} on kiviainesnäytteen kuivapaino (kg).

Taulukko 6.10. Ravistelutestin pölynsidontakerroksnäytteiden massat ja käytetyt vesimäärät.

Pölynsidonta-aine	Näytteen massa (g)	Vesipitoisuus (%)	Näytteen kuivapaino (g)	Lisätty vesi (ml)	Vesi yht. (ml)
Kalsiumkloridi	300,33	4,4	287,1	600	613
Ksylitoliliemi	300,80	3,3	290,9	600	609

Taulukko 6.11. Ravistelutestin tulokset.

Pölynsidonta-aine	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	TOC (mg/l)	TOC (mg/kg)	Cl ⁻ (mg/l)	Cl⁻ (mg/kg)
Kalsiumkloridi	7.81	43,5	1,8	3,8	62	133
Ksylitoliliemi	8.55	6,93	73	153	2,2	4,6

Kuten taulukosta 6.11 nähdään, kalsiumkloridia sisältäneen ämpärin pölynsidontakerroksen kloridipitoisuus ja ksylitolilientä sisältäneen ämpärin pölynsidontakerroksen TOC-pitoisuus olivat 30 vrk sadetuskokeen jälkeen laskeneet noin 10 prosenttiin alkuperäisestä pitoisuudesta.

Kun ksylitolilientä sisältäneen ämpärin suodosten TOC-pitoisuudet lasketaan yhteen ottaen huomioon suodosten tilavuus, saadaan lasketuksi, että noin 40 % pölynsidontakerroksen alkuperäisestä TOC-pitoisuudesta kulkeutui suodosveteen. Lignosulfonaattia sisältäneelle ämpäriille saadaan sama tulos, noin 40 %, kun yhtä paljon vettä oli sadetettu. Kalsiumkloridiämpärin suodosten yhteenlaskettu kloridipitoisuus oli noin 60 % alkuperäisestä pölynsidontakerroksen kokonaispitoisuudesta.

Suodosten yhteenlasketut TOC- ja kloridipitoisuudet ovat todellista pienemmät, koska näytteenkeräysastioita jouduttiin huuhtelemaan näytteenottokertojen välissä ionivaihdetulla vedellä astioihin kuivuneen suodoksen poistamiseksi. Pölynsidontakerroksen reunoilla oleva pölynsidonta-aine ei myöskään voinut kulkeutua veden mukana, koska veden virtausta ämpärin reunoilla yritettiin välttää.

Pölynsidontakerroksen kokonaiskloridimäärästä suodosveteen kulkeutui siis 60 % ja orgaanisten pölynsidonta-aineiden TOC:sta vain 40 %. Kuitenkin pölynsidontakerroksen jäännöspitoisuus oli sekä kloridilla että ksylitoliliemen TOC-pitoisuutena mitattuna 10 %. On mahdollista, että erot aineiden kulkeutumisessa tulivat esille vasta syvemmällä murskekerroksessa ja orgaaniset pölynsidonta-aineet pystyivät sitoutumaan paremmin kiviainekseen. Tätä päätelmää tukevat Boresin et al. (1996) tutkimustulokset, joiden mukaan kalsiumkloridin ja lignosulfonaatin kulkeutumisominaisuudet ovat samantapaiset, mutta savipitoisuuden lisäys vaikuttaa enemmän lignosulfonaatin pidättymiseen. Sadetuskokeessa käytetyn kiviaineksen savipitoisuushan oli 3 %. Orgaaniset pölynsidonta-aineet, erityisesti helposti biohajoava ksylitoliliemi, saattoivat myös jossain määrin hajota kokeen aikana, vaikka olosuhteet eivät olleet kovin suotuisat biohajoamiselle.

6.4 Yhteenveto tuloksista ja koemenetelmien käyttökelpoisuus

12-päiväisessä kolonnikokeessa kloridi sekä lignosulfonaatin ja ksylitoliliemen TOC kulkeutuivat yhtä nopeasti eikä pidättymistä tapahtunut. Bitumiemulsiota sisältävän kolonnin mittaustulokset eivät juurikaan eronneet pelkkää mursketta sisältävä vertailukolonnin arvoista. Tämä oli odotettavissakin, koska bitumi ei ole vesiliukoista ja kulkeutuu enimmäkseen pölyn ja irtonaisten kiviaineksen mukana. Tässä tutkimuksessa ei mitattu liukenevia PAH-pitoisuuksia. Vaikka bitumiemulsio ei todennäköisesti vaikutakaan veden laatuun, bitumipartikkelit voivat mahdollisesti liata esimerkiksi kasvien lehtiä tien läheisyydessä.

Sadetuskokeessa kalsiumkloridia sisältävän pölynsidontakerroksen kloridipitoisuus ja ksylitolilientä sisältävän pölynsidontakerroksen TOC-pitoisuus olivat 30 vrk jälkeen laskeneet noin 10 % alkuperäisestä. Tämä on niin alhainen pitoisuus, että pölynsidonta-aineen lisäys olisi tarpeen. On kuitenkin otettava huomioon, että todellisessa tieympäristössä haihdunta on suurempaa kuin laboratorio-olosuhteissa ja tiellä vettä kulkeutuisi pölynsidontakerroksen läpi vähemmän. Toisaalta pölynsidonta-aineiden kulkeutuminen esimerkiksi hiekkamaassa voi olla paljon nopeampaa kuin kokeessa käytetyssä suhteitetussa, hienoainesta sisältävässä murskeessa.

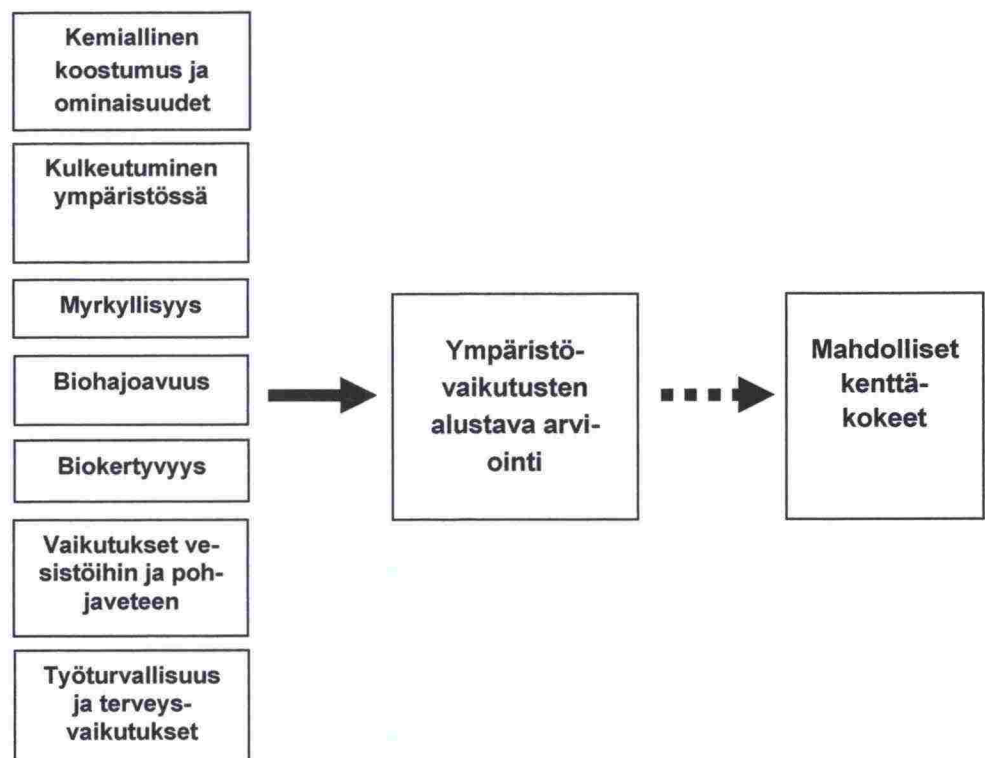
Käytettyjen kolonni- ja sadetuskokeiden perusteella saatiin tietoa lähinnä pölynsidonta-aineiden kulkeutumisesta. Kokeissa ei mitattu biohajoavuutta, jo-

ka on yksi tärkeimmistä tekijöistä, kun arvioidaan orgaanisten pölynsidonta-aineiden mahdollista kulkeutumista vesistöihin ja pohjaveteen. Pölynsidonta-aineiden hajoamiseen ympäristössä vaikuttavat muun muassa lämpötila, aineen suotautumisnopeus, maaperän mikrobipopulaatio ja epäorgaanisten ravinteiden määrä. Lyhyistä BOD-testeistä saadaan vain suuntaa-antavaa tietoa aineiden biohajoavuudesta luonnossa, koska mikrobeilla ei ole aikaa sopeutua uuteen energianlähteeseen ja testeissä käytetty mikrobikanta on yleensä paljon suppeampi kuin maaperän todellinen mikrobikanta. Todellisia ympäristöolosuhteita vastaa paremmin esimerkiksi Hellsténin et al. (2002) tutkimus, jossa he käyttivät 1,0 ja 3,5 m hiekka- ja sorasuodattimia orgaanisten liukkaudentorjunta-aineiden kulkeutumisen ja hajoamisen tutkimiseen. Tällaisten täyden mittakaavan laboratoriotutkimusten ongelmana ovat kuitenkin varsin korkeat kustannukset.

Yhteenvetona voidaan todeta, että monimutkaisen tieympäristön simulointi laboratorio-olosuhteissa on vaikeaa. Yksi mahdollisuus voisi olla, että pölynsidonta-aineiden ympäristökelpoisuutta selvitetään yksinkertaisten laboratoriotutkimusten jälkeen kenttäkokeilla sopivassa tieympäristössä. Tätä ehdotusta on pohdittu tarkemmin kappaleessa 7.

7 PÖLYNSIDONTA-AINEIDEN YMPÄRISTÖKELPOISUUDEN TUTKIMINEN

Tässä kappaleessa esitetään ehdotus pölynsidonta-aineiden ympäristökelpoisuuden tutkimiseksi. Täyden mittakaavan laboratoriokokeiden suorittaminen ei aina ole taloudellisesti mahdollista. Sen vuoksi ehdotuksena on, että ympäristökelpoisuutta tutkitaan kaksivaiheisella menetelmällä (Kuva 8.1). Ensin ympäristövaikutuksia arvioidaan alustavasti yksinkertaisten laboratoriokokeiden perusteella. Jos pölynsidonta-aineen ympäristövaikutukset ovat alustavan arvion mukaan (vrt. kpl 3) vähäiset ja kyseinen aine on teknisesti soveltuva, aineen kulkeutumista ja biohajoavuutta voidaan tutkia kenttäkokeilla tieympäristössä, ei kuitenkaan pohjavesialueilla tai muuten herkässä tieympäristössä.



Kuva 8.1. Ehdotus pölynsidonta-aineiden ympäristökelpoisuuden tutkimiseksi.

7.1 Ympäristövaikutusten alustava arviointi

Arvioinnin ensimmäinen askel on saatavilla olevan tiedon arviointi ja keräys. Tähän sisältyy muun muassa tuotteen alkuperä, koostumus, vastaavista materiaaleista saadut tiedot, aikaisempi tutkimustieto ja kirjallisuustutkimukset. Tarvittaessa tehdään lisätutkimuksia esimerkiksi biohajoavuuden tai myrkyllisyyden tutkimiseksi.

lisyyden selvittämiseksi. Arvioinnissa käytetyt parametrit perustuvat pääosin tämän työn kirjallisuusosaan.

7.1.1 Kemiallinen koostumus ja ominaisuudet

Aluksi tulisi selvittää pölynsidonta-aineen

- pH
- pääainesosat
- haitallisten aineiden pitoisuudet (PAH- ja VOC-yhdisteet, metallit jne.)

Tämä on arvioinnin tärkein osuus. On tärkeää varmistaa, että pölynsidonta-aine ei sisällä merkittäviä pitoisuuksia haitallisia aineita. Pölynsidonta-aineen pääainesosat, ominaisuudet ja valmistusprosessi tulisi analysoida tarkasti, jotta osataan valita tarpeelliset kemialliset analyysit. Haitta-aineiden pitoisuuksia voidaan verrata talousveden laatuvaatimuksiin ja SAMASE-arvoihin. Hyvin happamia tai emäksisiä tuotteita ei tulisi käyttää, sillä ne voivat vahingoittaa tien ympäristön eliöstöä.

7.1.2 Kulkeutuminen ympäristössä

Ainakin seuraavat tekijät tulisi ottaa huomioon kulkeutumista arvioidessa:

- vesiliukoisuus
- höyrynpaine
- mahdolliset kulkeutumisreitit ympäristössä

7.1.3 Biohajoavuus

Biohajoavuustestit ovat luonnollisesti tarpeen vain orgaanisille pölynsidonta-aineille. BOD/COD-arvon avulla saadaan ensimmäinen karkea arvio biohajoavuudesta. Tarkemman tiedon saamiseksi voidaan käyttää esimerkiksi 28-päivän biohajoavuustestejä (OECD 301, ISO 14593, EU C.4 testiohjeet). Myös muita saatavilla olevia tietoja biohajoavuudesta voidaan hyödyntää.

7.1.4 Biokertyvyys

Rasvaliukoisten orgaanisten yhdisteiden biokertyvyyttä voidaan arvioida niiden N-oktanoli/vesi-jakaantumiskertoimen avulla. Useiden yleisten yhdisteiden biokertyvyydestä löytyy tietoa myös tietokannoista.

7.1.5 Myrkyllisyys ympäristölle

Saatavilla olevaa tietoa myrkyllisyydestä kaloille, vesikirpuille ja leville voidaan käyttää arvioitaessa myrkyllisyyttä vesieliöille. Jos tuotteen myrkyllisyyttä ei ole aikaisemmin selvitetty, voidaan käyttää esimerkiksi seuraavia testejä (standardimenetelmät sulkeissa):

- Valobakteeritesti (SFS-EN ISO 11348)
- Akuutti myrkyllisyys vesikirpulle (ISO 6341)
- Levätesti (ISO 8692)

Nämä testit ovat yksinkertaisia, herkkiä ja suhteellisen edullisia. Pikkulimas-kan (*Lemna minor*) kasvunestymistestillä voidaan lisäksi tutkia myrkyllisyyttä putkilokasveille (Vaajasaari et al. 1998). On tärkeää käyttää useampaa kuin yhtä testieliötä, jotta saadaan tietoa toksisuudesta sekä yksi- että monisoluisille eliöille. Eri testieliöiden herkkyys epäorgaanisille ja orgaanisille haitta-aineille vaihtelee myös huomattavasti. Testit tulisi tehdä ja tulokset ilmoittaa standardien mukaisesti.

7.1.6 Vaikutukset vesistöihin ja pohjaveteen

Orgaanisten pölynsidonta-aineiden biologista hapen kulutusta ja kaikkien aineiden fosfori-, typpi- ja kloridipitoisuutta voidaan käyttää arvioitaessa pölynsidonta-aineiden vaikutusta vesistöjen happikatoon ja rehevöitymiseen sekä pohjaveden kloridipitoisuuteen.

7.1.7 Työturvallisuus ja terveysvaikutukset

Perustiedot pölynsidonta-aineiden käytön vaikutuksesta työturvallisuuteen saadaan aineiden käyttöturvallisuustiedotteista.

7.1.8 Ympäristövaikutusten arviointi

Seuraavia kysymyksiä voidaan käyttää pohdittaessa kerätyn tiedon riittävyyttä ja alustavan ympäristövaikutusten arvioinnin tuloksia:

- Onko kaikki pölynsidonta-aineen ympäristökelpoisuuteen vaikuttavat ominaisuudet tutkittu?
- Onko kaikki haitalliset aineet otettu huomioon?
- Tunnettaanko kaikki pölynsidonta-aineen haitalliset ainesosat?
- Onko pölynsidonta-aineiden valmistusprosessin laatu varmistettu niin, että haitta-aineiden pitoisuus tuotteessa ei vaihtelee, ja edustavathan tutkimustulokset luotettavasti pölynsidonta-aineen ominaisuuksia?
- Onko pölynsidonta-aine kerätyn tiedon perusteella ympäristökelpoinen?

Kalsiumkloridi on nykyisin eniten käytetty pölynsidonta-aine Suomessa. Pölynsidonta-aineita, joiden ympäristövaikutukset olisivat todennäköisesti kalsiumkloridia suuremmat, ei voida ajatella otettavan käyttöön.

7.2 Kenttäkokeet

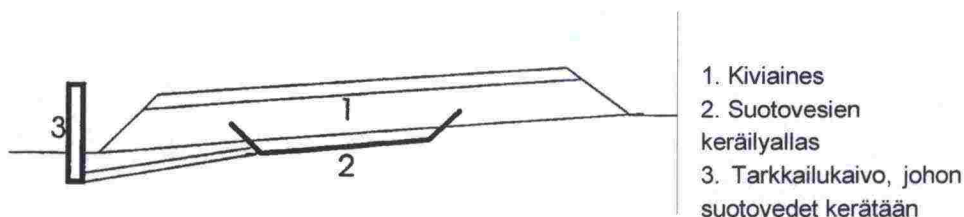
Uusien pölynsidonta-aineiden tehokkuus joudutaan joka tapauksessa selvittämään tieolosuhteissa, joten on suositeltavaa, että ympäristökelpoisuutta tutkitaan samaan aikaan. Koealue on valittava niin, ettei sillä sijaitse ympäristövaikutuksille erityisen herkkiä kohteita. Kenttäkokeiden tarkka raportointi on hyvin tärkeää, jotta mahdollisiin testialueen ympäristön tilaa koskeviin kysymyksiin voidaan vastata myöhemminkin. Lisäksi näin saatuja kokemuksia voidaan hyödyntää myös tulevaisuudessa.

7.2.1 Pohjaveden laadun tarkkailu

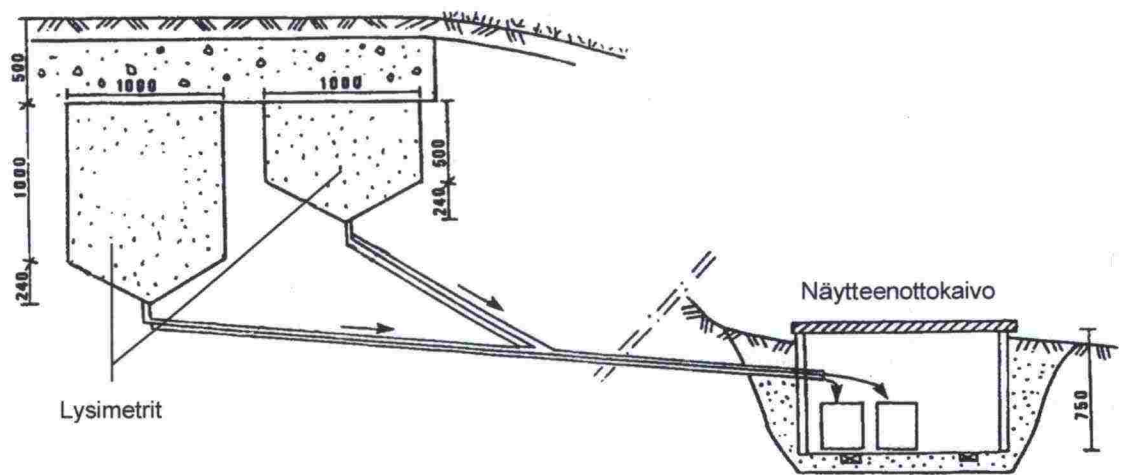
Pölynsidonta-aineen mahdollista kulkeutumista pohjaveteen voidaan tutkia käyttämällä pohjavesiputkia. Yksi putkista tulisi sijoittaa alueelle, jossa pölynsidonta-ainetta ei käytetä, jotta pohjaveden taustapitoisuus saadaan selville. Putkien sijoitus riippuu veden virtauksesta alueella. Muoviputkien (PEH) käyttö on suositeltavaa, jotta putkien materiaali ei vaikuta vesinäytteiden laatuun.

7.2.2 Pintaveden laadun tarkkailu

Vaikutusta pintaveden laatuun voidaan tarkkailla käyttämällä lysimetrejä, jotka voidaan sijoittaa esimerkiksi tien kulutuskerroksen alle tai ojiin. Yksinkertaisin esimerkki tällaisesta koejärjestelystä on karkealla kiviaineksella täytetty muoviämpäri. Muita esimerkkejä on esitetty kuvissa 8.2 ja 8.3. Näytteitä voidaan ottaa myös tien lähistöllä sijaitsevista kaivoista, lammista, puroista ym. Alkuperäinen veden laatu on selvitettävä ennen pölynsidonta-ainekokeilun aloittamista.



Kuva 8.2. Kaaviokuva lysimetristä tienpenkereen alla (Tammirinne et al. 1995).



Kuva 8.3. Lysimetrit ja näytteenottokaivo (mukailtu lähteestä Suoninen et al. 2002).

8 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä tutkimuksessa selvitettiin sorateiden pölynsidonta-aineiden ympäristövaikutuksia kirjallisuuden ja laboratoriokokeiden avulla sekä pohdittiin aineiden ympäristökelpoisuuden selvittämiseen soveltuvia menetelmiä. Sivulla 80 on taulukkomuotoinen yhteenveto bitumiemulsion, kalsiumkloridin, lignosulfonaatin ja ksylitoliliemen ympäristövaikutuksista. Kolonni- ja sadetuskokeiden perusteella vesiliukoiset pölynsidonta-aineet kulkeutuvat helposti tieympäristössä, eikä niitä tulisi käyttää veden laadun vaihtelulle herkkien, pienten ja vähäravinteisten järvien tai lampien läheisyydessä. Sadetuskokeen perusteella orgaaniset pölynsidonta-aineet sitoutuivat hieman kalsiumkloridia paremmin savipitoiseen kiviainekseen.

Orgaanisten pölynsidonta-aineiden biohajoavuus on yksi tärkeimmistä tekijöistä, kun arvioidaan aineiden mahdollista vaikutusta vesistöjen ja pohjaveden hapen kulutukseen. Tässä tutkimuksessa biohajoavuuden mittarina käytettiin ainoastaan biologisen ja kemiallisen hapen kulutuksen suhdetta (BOD_7/COD_{Cr}), jonka perusteella saadaan vain hyvin karkea arvio aineen biohajoavuudesta. Koska tieympäristön simulointi yksinkertaisilla laboratoriokokeilla on vaikeaa, pölynsidonta-aineiden kulkeutumista ja biohajoavuutta olisi parempi tutkia alustavan ympäristövaikutusarvioinnin jälkeen kenttäkokeilla sopivassa tieympäristössä.

Tutkimuksen yksi lähtökohta oli, että uusien potentiaalisten pölynsidonta-aineiden, kuten teollisuuden sivutuotteiden, ympäristövaikutusten arviointiin kaivattiin selkeämpiä kriteerejä ja menetelmiä. Sivutuotteiden käyttö sorateiden pölynsidonnassa ei kuitenkaan ole aivan yksinkertaista. Jätteiksi tulkittavien sivutuotteiden käyttö vaatii aina ympäristöluvan, josta päättää jätteen määrästä ja käytön laajuudesta riippuen kunta tai alueellinen ympäristökeskus. Sivutuotteiden käyttö edellyttääkin ajoissa käytäviä neuvotteluja viranomaisten kanssa ja lopputulos ei aina suosi niiden käyttöä. Sivutuotteiden tuotteistaminen helpottaisi lupamenettelyjä, mutta yksiselitteiset vaatimukset tuotteistamiselle puuttuvat.

Tutkitut pölynsidonta-aineet (bitumiemulsio, kalsiumkloridi, lignosulfonaatti ja ksylitoliliemi) ovat ympäristövaikutuksiltaan niin erityyppisiä, että niitä on vaikea laittaa paremmuusjärjestykseen. **Bitumiemulsio** on tutkituista aineista vesistövaikutuksiltaan vähäisin, mutta se ei ole tämän hetkisin menetelmillä teknisesti tai taloudellisesti kilpailukykyinen vaihtoehto kalsiumkloridille. **Kalsiumkloridi** ja sen käytön suurin ongelma, pohjaveden kloridipitoisuuden kohoaminen, tunnetaan hyvin. **Lignosulfonaatin** ja **ksylitoliliemen** vaikutusta vesistöjen rehevöitymiseen ja pohjaveden laatuun tulisi tutkia vielä tarkemmin kenttäkokein. Vesinäytteitä tulisi ottaa riittävän usein ja riittävän pitkän ajanjakson aikana, jotta esimerkiksi

rankkasateiden aiheuttaman kulkeutumisen vaikutus veden laatuun tulisi huomioitua. Myös aineiden hajoamisen aiheuttamat mahdolliset hajuhaitat lähistön asukkaille tulisi selvittää.

YHTEENVETO TUTKITTUJEN PÖLYNSIDONTA-AINEIDEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSISTA

Taustavärit: valkoinen = vähäinen vaikutus, harmaa = kohtalainen vaikutus, musta = merkittävä vaikutus.

Aine	Kemiallinen koostumus	Kulkeutuminen ympäristössä	Pysyvyys	Biokertyvyys	Myrkyllisyys ympäristölle	Vaikutus vesistöihin ja pohjaveteen	Työturvallisuus ja terveysvaikutukset
Bitumiemulsio	Sisältää pieniä pitoisuuksia PAH-yhdisteitä. Voi sisältää pieniä pitoisuuksia metalleja.	Kulkeutuu veden mukana vain, jos joutuu esim. ojaveteen ennen murtumistaan. Murtumisen jälkeen bitumi sitoutuu kiivaimekseen ja kulkeutuu irtosoran tai pölyn mukana.	Hajoaminen Suomen olosuhteissa niin hidasta, ettei sillä ole merkitystä.	Rasvaliukoinen → voi sisältää potentiaalisesti biokertyviä yhdisteitä. Kertyvien PAH-yhdisteiden pitoisuudet bitumiemulsiossa olivat pieniä.	Bitumi on hyvin kestävä vesipohjaisia liuottimia vastaan, joten sen mahdolliset haitta-aineet eivät ole biosaata-vassa muodossa. Diffuusiotestissä bitumi ei osoittautunut myrkylliseksi bakteereille.	Ei todennäköisesti kulkeudu vesistöihin, jos murtumaton emulsio ei vahingossa joudu esi-merkiksi ojaveteen.	Ärsyttää silmiä, ihoa ja hengitysteitä. Sisältää <1% amiineja, jotka voivat olla herkistäviä. Työntekijät altistuvat pienille määrille haihtuvia hiilivetyjä ja PAH-yhdisteitä, mutta vaikutukset terveyteen eivät ole kovin todennäköisiä.
Kalsiumkloridi	Voi sisältää pieniä pitoisuuksia metalleja.	Hyvin vesiliukoinen → kulkeutuu veden mukana.	Epäorgaaninen yhdiste → ei hajoa.	Ei biokertyvä.	Alhainen toksisuus vesieläöille. Haitallinen tienvarsien kasvillisuudelle.	Voi lisätä pohjaveden kloridipitoisuutta.	Haitallinen. Ärsyttää silmiä, ihoa ja hengitysteitä.
Ligno-sulfonaatti	Voi sisältää pieniä pitoisuuksia metalleja.	Hyvin vesiliukoinen → kulkeutuu veden mukana.	Suhteellisen biohajoava.	Ei biokertyvä.	Alhainen toksisuus vesieläöille ja kasveille.	Voi lisätä vesistöjen hapen kulutusta ja rehevöitymistä sekä aiheuttaa veden värjäytymistä, vaahoamista ja epämiellyttävää hajua.	Voi aiheuttaa lievää ihon ärtymistä herkähäisille ihmisille.
Ksylitoliliemi	Voi sisältää pieniä pitoisuuksia metalleja.	Hyvin vesiliukoinen → kulkeutuu veden mukana.	Helposti biohajoava.	Ei biokertyvä.	Hyvin alhainen toksisuus.	Voi lisätä vesistöjen hapen kulutusta ja rehevöitymistä.	Ei oletettavasti aiheuta erityisiä työturvallisuus-haittoja.

9 LÄHDELUETTELO

Adams, J. W. 1988. Environmental Effects of applying lignosulfonate to roads. Daishowa Chemical Inc. 11 s.

Amrhein, C., Strong, J. E. ja Mosher, P. A. 1992. Effects of Deicing Salts on Metal and Organic Matter Mobilization in Roadside Soils. Environmental Science and Technology 26:4:703-709.

Asphalt Institute. 1989. The Asphalt Handbook. Manual series no. 4 (MS-4). 608 s.

Baxter, R. 2002. Arrest That Fugitive Dust! Erosion Control 2/2002. [Viitattu 11.10.2002]. Saatavissa: http://www.forester.net/ecm_0203_arrest.html.

Bergström, I. ja Grebacken, R. 1995. Studie av olika dammbindningsmetoder på grusvägar. Examensarbete. VT. Kungl. Tekniska Högskolan. 58 s.

Bertram, B. M. 1997. Sodium chloride. Teoksessa: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (toim. J.I. Kroschwitz ja M. Howe-Grant). Vol. 22. 4th edition. New York, John Wiley & Sons. s. 355.

Blomberg, T. 1990. Bitumit. Jyväskylä, Rakentajain Kustannus Oy. 154 s.

BMG Engineering Ltd. 1997. Dustex 50 F. ErC50 (24-72 h) to the green alga *Scenedesmus subspicatus*. BMG report no. 491/b-97. 13 s.

BMG Engineering Ltd. 1997. Dustex 50F. 48-hour Acute Toxicity to *Daphnia magna*. BMG report no. 491/a-97. 12 s.

BMG Engineering Ltd. 1997. Dustex 50F. 96-hour Acute Toxicity to *Poecilia reticulata* (Guppy). BMG report no. 491/c-97. 13 s.

BMG Engineering Ltd. 1997. Dustex 50F. Determination of the Inhibitory Effect on Bacteria: *Pseudomonas* Cell Multiplication Inhibition Test. BMG report 491/e-97. 11 s.

Bodek, I., Lyman, W. J., Reehl, W. F. ja Rosenblatt, D. H. 1988. Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods. SETAC Special Publication Series. New York, Pergamon Press. n. 1500 s.

Bogemans, J., Neirinckx, L. ja Stassart, J. M. 1989. Effect of deicing NaCl and CaCl₂ on spruce (*Picea abies* (L.) sp.). Plant and Soil 120:203-211.

Bolander, P. ja Yamada, A. 1999. Dust palliative selection and application guide. Project report. San Dimas, California, United States Department of Agriculture, Forest Service, San Dimas Technology and Development Center. 20 s.

Boresi, A. P., DeCastro, A., Edgar, T. V. ja Foster, D. H. 1996. Physical and Chemical Stability of Admixtures in Unpaved Road Soils. MPC report no. 96-52. Department of Civil and Architectural Engineering, University of Wyoming, United States. 145 s.

Brandt, H. C. A. ja de Groot, P. C. 2001. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Wat. Res.* 35:17:4200-4207.

Brauns, F. E. ja Brauns, D. A. 1960. The chemistry of lignin. London, Academic Press. 804 s.

CH2M Hill Engineering Ltd. 1993. A Study of dust suppressants in Ontario - Final Report. The Ontario Ministry of the Environment and Energy. ISBN 0-7778-1555-9.

Charrié-Duhaut, A., Lemoine, S., Adam, P., Connan, J. ja Albrecht, P. 2000. Abiotic oxidation of petroleum bitumens under natural conditions. *Organic Geochemistry* 31:977-1003.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. 1988. 1st student edition. Boca Raton, CRC Press.

Dobson, M. C. 1991. De-icing Salt Damage to Trees and Shrubs. Forestry Commission Bulletin 101. London, 64 s.

Farmer, A. M. 1993. The effects of dust on vegetation - a review. *Environmental Pollution* 79:63-75.

Fortum. 2001. Käyttöturvallisuustiedote. Bitumiemulsiot.

Golden, B. J. 1991. Impact of Magnesium Chloride Dust Control Product on the Environment. Proceedings of the 1991 annual conference of the transportation association of Canada. 34 p.

Gustafsson, J. 2000. Tiesuolauksen riskikartoitus pohjavesialueilla, valtakunnallinen yhteenveto. Suomen ympäristö 361. Helsinki, Suomen ympäristökeskus. 104 s.

Han, C. 1992. Dust Control On Unpaved Roads. St. Paul, Minnesota Local Roads Research Board. 30 s.

Harrison, R. M., Laxen, D. P. H. ja Wilson, S. J. 1981. Chemical Associations of Lead, Cadmium, Copper, and Zinc in Street Dusts and Roadside Soils. *Environmental Science and Technology* 15:11:1378-1383.

Hautala, E.-L. ja Kärenlampi, L. 1994. Tiesuolan käytön vähentämisen vaikutukset tienvarren mäntyyn (*Pinus sylvestris*): neulasten suolapitoisuudet ja ulkoiset vauriot vuosina 1992-94. Tielaitoksen selvityksiä 49/1994. Helsinki, Tielaitos. 28 s.

Hazardous Substances Data Bank [online]. United States National Library of Medicine. [Viitattu 29.7.2002]. Saatavissa: <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

Heikkilä, P., Riala, R., Hämeilä, M. ja Pfäffli, P. 1995. Bitumihuurut -käytetyt aineet ja altistuminen tienpäällystys- ja vedeneristystöissä. Yhteenvedo. Työ-terveyslaitos. [Viitattu: 1.8.2002]. Saatavissa: <http://www.tsr.fi/tutkittu/1992/92294.html>.

Hellstén, P. ja Nystén, T. 2001. Vaihtoehtoisten liukkaudentorjunta-aineiden kemialliset reaktiot pohjaveteen kulkeutumisessa. Suomen ympäristö 515. Helsinki, Suomen ympäristökeskus. 65 s.

Hellstén, P., Nystén, T., Kokkonen, P., Valve, M., Laaksonen, T., Määttä, T. ja Miettinen, I. 2002. Vaihtoehtoisten liukkaudentorjunta-aineiden kulkeutuminen pohjaveteen. Suomen ympäristö 552. Helsinki, Suomen ympäristökeskus. 63 s.

Hercules Environmental Inc. 2002. Product data sheet. SOILOC-MQ. [Viitattu 11.10.2002]. Saatavissa: <http://www.herculesenvironmental.com/dust.html>.

Hernandez-Pérez, G., Goma, G. ja Rols, J. L. 1999. Degradation of lignosulfonated compounds by *Streptomyces viridosporus*: Effect of the culture medium and the nature of the lignosulfonate molecule. *Wat. Res.* 33:8:1837-1844.

Hänninen, T., Kivimäki, A.-L., Liponkoski, M. ja Niemi, A. 1994. Tiesuolauksen vaikutus tärkeillä pohjavesialueilla -tilastollinen tarkastelu. Tielaitoksen sisäisiä julkaisuja 70/1994. Helsinki, Tielaitos. 38 s.

Ilmatieteen laitos. Ilmastotilastot [online]. [Viitattu 7.10.2002]. Saatavissa: <http://www.fmi.fi/saa/tilastot.html>.

Järvinen, H.-L. 1995. Technical Characteristics and Environmental Impacts of Deicing Chemicals. Tampere, Tampere University of Technology, Engineering Geology Report 35. 54 s.

Kemira Chemicals Oy. 1999. Käyttöturvallisuustiedotteet. CC Road (liuos) and CC Road (hiutale).

Kimball, C. E. 1997. Evaluating Groundwater Pollution Susceptibility of Dust Suppressants and Roadbed Stabilizers: Case Study of a Petroleum-Based Product. Transportation research record 1589.

Kotzias, D. ja Spartà, C. 1993. VOCs and water pollution. Teoksessa: Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment (Toim. H. J. Th. Bloemen ja J. Burn). Glasgow, Blackie Academic & Professional. s. 175-201.

Landis, W. G. ja Yu, M.-H. 1995. Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems. Boca Raton, CRC Press, Inc. 328 s.

Landner, L. 1990. Kemikaalien vaarallisuus ympäristölle (Kemikaliers miljöfarlighet). Helsinki, Ympäristöministeriö. 72 s.

Lapham, L., Proctor, L. ja Chanton, J. 1999. Using Respiration Rates and Stable Carbon Isotopes to Monitor the Biodegradation of Orimulsion by Marine Benthic Bacteria. Environ. Sci. Technol. 33:12:2035-2039.

LignoTech Finland Oy. Health & safety sheet. SERLA-CON KPN-L.

LignoTech Finland Oy. Käyttöturvallisuustiedotteet. DUSTEX 48 ja Tielieni.

LignoTech Sweden AB. 1993. Dammbindning med lignin. Erfarenheter från förr och nu. 16 s.

Lindh, E. 1981. Dammbindning på grusvägar. En litteraturstudie. VTI meddelande Nr 307. Linköping, Statens väg- och trafikinstitut (VTI). 57 s.

Lyman, W. J. 1991. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. 3rd edition. Washington, DC, American Chemical Society. n. 940 s.

Mažuran, N., Hršak, V., Tomic, M. ja Papeš, D. 1999. Effects of CaCl₂ and CaBr₂ on the fecundity of *Planorbarius corneus* L. Chemosphere 38:10:2345-2355.

Mäkelä, M., Galkin, S., Hatakka, A. ja Lundell, T. 2002. Production of organic acids and oxalate decarboxylase in lignin-degrading white rot fungi. *Enzyme and Microbial Technology* 30:4:542-549.

Nikunen, E. 1993. Ympäristölle vaaralliset kemikaalit. Helsinki, Kemianteollisuus ry. 118 s.

Nuolikoski, P. 2002. Bitumistabilointi kreosootilla pilaantuneen maan kunnostusmenetelmänä. Diplomityö. Tampere, Ympäristötekniikan osasto, Tampereen teknillinen korkeakoulu. 90 s.

Pietiläinen, O.-P. ja Räike, A. 1999. Typpi ja fosfori Suomen sisävesien minimiravinteina. Suomen ympäristö 313. Helsinki, Suomen ympäristökeskus. 64 s.

Potter, T. L. ja Duval, B. 2001. Cerro Negro Bitumen Degradation by a Consortium of Marine Benthic Microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* 35:1:76-83.

Price, E. E., Donahue, M. J., Dickson, K. L. ja Rodgers, J. H., Jr. 1990. Effects of Elevated Calcium Concentration on Na-K-ATPase Activity of Two Euryhaline Species, *Cyprinodon variegatus* and *Mysidopsis bahia*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44:1:121-128.

Pöyhönen, A. 1992. Pölynsidonta tehtaalta haettavalla kalsiumkloridiliuoksella (CaCl₂). Tiehallituksen sisäisiä julkaisuja 2 /1992. Kuopio, Tielaitos. 21 s.

Roadbind America Inc. Material safety data sheet. RB Ultra Plus.

Saarenketo, T. 2000. Maatutkatekniikan käyttö sorateiden kulutuserostutkimuksissa. Tielaitoksen selvityksiä 16/2000. Oulu, Tielaitos, Tuotanto. 44 s.

Sanders, T. G., Addo, J. Q., Ariniello, A. ja Heiden, W. F. 1997. Relative Effectiveness of Road Dust Suppressants. *Journal of Transportation Engineering* 123:5:393-397.

Santoni, R. L., Tingle, J. S. ja Webster, S. L. 2001. Nontraditional Stabilization of Silty-Sand. [Viitattu: 11.10.2002]. Saatavissa: <http://www.midwestind.com/problemsolver/productmaterials/SSEngBen.pdf>, s. 7-28.

Saunders, M. 2000. Just Say "No" to Dust...Maybe. *Grading and Excavation Contractor* 2:3. [Viitattu 11.10.2002]. Saatavissa: http://www.forester.net/gec_0005_just.html.

Setälä, A. ja Assmuth, T. 1990. Kemikaalien käyttäytymiseen maaperässä vaikuttavat fysikaalis-kemialliset ja mikrobiologiset tekijät. Helsinki, Vesi- ja ympäristöhallitus. 69 s.

Shell Bitumen. 1990. The Shell Bitumen Handbook. Chertsey, Shell Bitumen U.K. 336 s.

Soveri, J. 1985. Influence of Meltwater on the Amount and Composition of Groundwater in Quaternary Deposits in Finland. Vesientutkimuslaitoksen julkaisuja 63. Helsinki, Vesihallitus. 92 s.

Stapanian, M. A. ja Shea, D. W. 1986. Lignosulfonates: Effects on plant growth and survival and migration through the soil profile. Intern. J. Environmental Studies 27:45-56.

Suoninen, T., Porttikivi, R., Särkioja, A. ja Taipainen, I. 2002. Tarinaharjun golfkentän pinta- ja pohjavesivaikutukset. Loppuraportti. Suomen ympäristö 590. Kuopio, Pohjois-Savon ympäristökeskus. s. 33.

Tammirinne, M., Juvankoski, M., Kivikoski, H., Leivo, M., Mroueh, U.-M., Mäkelä, E., Peltonen, P., Pihlajamäki, J. ja Wahlström, M. 1995. Uusiotuotteiden maarakennuskäytön edellyttämät tutkimukset laboratoriossa ja koerakenteilla. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, yhdyskuntatekniikka, tie- ja geotekniikka. Tutkimusraportti 278. Espoo, VTT. s. 96.

Testa, S. M. 1997. The reuse and recycling of contaminated soil. U.S.A., Lewis Publishers. 268 s.

Tiehallinto. 2001a. Mitä maksaa? Tienpidon kustannuksia 2001. Helsinki. 20 s.

Tiehallinto. 2001b. Ympäristöraportti. 35 s.

Tielaitos. 1995. Sorateiden hoito ja kunnostus. Helsinki, Tielaitos, Tuotannon palvelukeskus ja Liikenteen palvelukeskus. 44 s.

Tkalec, M., Vidakovic-Cifrek, Z. ja Regula, I. 1998. The effect of oil industry "high density brines" on duckweed *Lemna minor* L. Chemosphere 37:13:2703-2715.

Vaajasaari, K., Dahlbo, H., Joutti, A., Schultz, E., Ahtiainen, J., Nakari, T., Pönni, S. ja Nevalainen, J. 1998. Liukoisuus- ja biotestit jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden määrittämisessä -Loppuraportti. Suomen Ympäristö 202. Tampere, Suomen ympäristökeskus. 84 s.

Walker, C. H., Hopkin, S. P., Sibly, R. M. ja Peakall, D. B. 1996. Principles of Ecotoxicology. London, Taylor & Francis. 321 s.

Valkonen, A. 1996. Bitumiemulsion käyttö soratien pölynsidonnassa. Tielaitoksen selvityksiä 24/1996. Helsinki, Tielaitos. 68 s.

Wallace, L. A. 1993. VOCs and the environment and public health - exposure. Teoksessa: Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment (Toim. H. J. Th. Bloemen ja J. Burn). Glasgow, Blackie Academic & Professional. s. 1-24.

Vallius, P. 1999. Teollisuuden sivutuotteiden soveltuvuus soratien kulutuskerrosmateriaaliksi. Tiennäyttäjä 4/99 : 21-23.

Walterson, E. 1995. Arvio ympäristövaikutuksista käsiteltäessä teitä pölyä sitovilla aineilla. Stockholm 3.5.1995. Ympäristöntutkijaryhmä. 19 s.

Washington Department of Ecology. 2002. Pollution prevention. Alternatives to hazardous materials. Techniques for Dust Prevention and Suppression. Publication Number 96-433. 19 s. [Viitattu 9.7.2002]. Saatavissa: <http://www.ecy.wa.gov/pubs/96433.pdf>.

Whitlow, R. 2001. Basic Soil Mechanics. 4th edition. Harlow, Pearson Education. 571 s.

Vujevic, M., Vidakovic-Cifrek, Z., Tkalec, M., Tomic, M. ja Regula, I. 2000. Calcium chloride and calcium bromide aqueous solutions of technical and analytical grade in Lemna bioassay. Chemosphere 41:1535-1542.

Yli-Kuivila, J., Kivimäki, A.-L. ja Kinnunen, T. 1993. Tiesuolaus ja pohjavedet, nykytilan selvitys. Tielaitoksen selvityksiä 49/1993. Helsinki, Tielaitos, Liikenteen palvelukeskus. 67 s.

Ympäristöministeriö. 1987. Ympäristölle vaaralliset aineet, ympäristölle vaarallisten kemikaalien luokittelutyöryhmän loppuraportti. Helsinki, 383 s.

Ympäristöministeriö. 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. Saastuneiden maiden tutkimus- ja kunnostusprojektin loppuraportti. Ympäristöministeriö Muistio 5/1994. 218 s.

10 LIITTEET

Liite 1. Kolonni- ja sadetuskokeissa käytetyt murskeet.

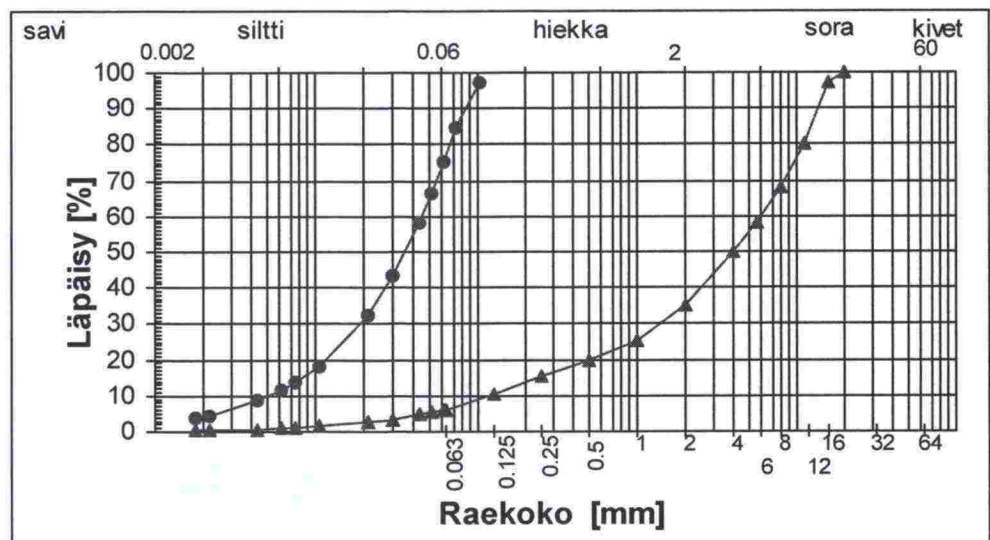
KOLONNI- JA SADETUSKOKEIDEN MURSKEET

Kolonnitesteissä käytetty kalliomurske

Kivilaji (8-16 mm jae): 1. komponentti: heikosti suuntautunut granodioriittimäinen gneissi, 2. komponentti: hienojakoinen kiillegneissi

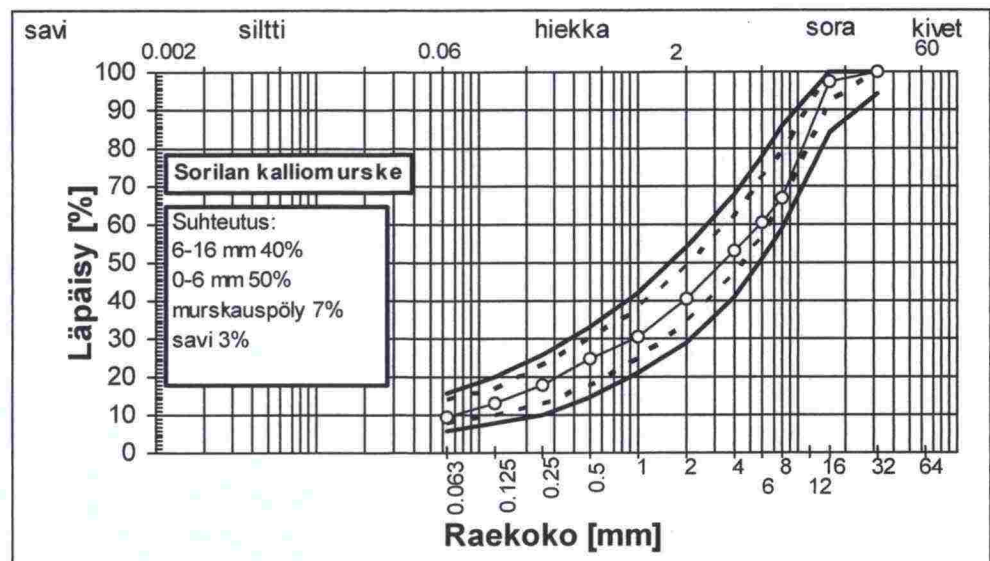
Ominaispinta-ala (m²/kg): 1043

Veden adsorptio (%): 0,54



Kuva 1. Kolonnitesteissä käytetyn kalliomurskeen rakeisuuskäyrä.

Sadetuskokeessa käytetyn kalliomurskeen suhteutus



Kuva 2. Sadetuskokeessa käytetyn kalliomurskeen rakeisuuskäyrä.

ISSN 1457-9871
ISBN 951-803-054-5
TIEH 3200811